



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

**Evaluación del efecto térmico en un acero
microaleado sometido a agrietamiento por corrosión
bajo tensión.**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

MICA. Adrian del Pozo Mares

DIRECTOR(ES):

Asesor: Dr. Sergio Alonso Serna Barquera

Co-asesor: Dr. Álvaro Torres Islas

NOMBRE DE LOS SINODALES:

Dr. Gonzalo Gonzáles Rodríguez

Dr. Arturo Molina Ocampo

Dr. Jesús Mario Colín de la Cruz

Dr. René Guardián Tapia

Dr. Juan Carlos García Castrejón

CUERNAVACA, MORELOS

Diciembre, 2019



Resumen.

El objetivo del presente trabajo es evaluar el comportamiento de un acero microaleado X-70 con tratamientos térmicos de envejecido (30 min. Y 1 hora) y temple y revenido (730°C, 795°C y 860°C) en etanol de maíz ante el fenómeno de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (SCC por sus siglas en inglés). Con la finalidad de dilucidar si el acero presenta susceptibilidad al SCC en etanol de maíz se realizaron pruebas de polarización potenciodinámicas, fluorescencia de rayos X al óxido generado, pruebas de tensión en deformación lenta (SSRT por sus siglas en inglés) y caracterización morfológica del óxido, además de las pruebas anteriores también se realizaron estudios para caracterizar el acero X-70, tales como, espectroscopia por chispa, pruebas de tensión, análisis microestructural, dilatometría y análisis fractográfico. Los tratamientos térmicos realizados incrementaron las propiedades mecánicas del acero, siendo el envejecido a 1 hora el que presentó el mayor valor de esfuerzo último a la tensión (UTS por sus siglas en inglés) de 654 MPa y los tratamientos de temple y revenido a 730°C y 860°C los que presentaron el mayor valor de elongación, ambos con 26%. El acero presentó una microestructura de tipo bainita superior con granos finos y alargados debido al proceso termomecánico con el cual fue fabricado. Las probetas ensayadas mediante SSRT mostraron un comportamiento de tipo dúctil y un porcentaje de deformación superior al 79% en todas las condiciones, lo que indica una muy baja susceptibilidad al fenómeno de SCC. Los resultados de fluorescencia de rayos X corroboran lo anterior debido a que el compuesto principal del óxido formado en la superficie fue Fe_2O_3 , el cual se sabe no es soluble en etanol, por lo tanto es resistente al desprendimiento y la consecuente formación de picadura, una de las principales causas de iniciación de grieta en SCC.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Abstract.

The aim of the present work was to evaluate the behavior of a micro-alloyed steel X-70 with different heat treatments in corn ethanol against the stress corrosion cracking phenomenon. In order to elucidate if the steel shows susceptibility to SCC in corn ethanol, potentiodynamic polarization tests, X-ray fluorescence, slow strain rate tests (SSRT) and morphological characterization of the oxide were carried out. In addition to the previous tests, studies were also carried out to characterize the X-70 steel, such as spark spectroscopy, tension test, microstructural analysis, dilatometry and fractographic analysis. The heat treatments carried out increased the mechanical properties of the steel, being the 1 hour aged the one that presented the highest ultimate tensile strength value (UTS) of 654 MPa and quenching and tempering treatments at 730 °C and 860 °C showed the highest elongation value, both with 26%. The steel presented an upper bainite microstructure with fine and elongated grains due to the thermomechanical process with which it was manufactured. The specimens tested by SSRT showed a ductile behavior and a deformation percentage greater than 79% in all conditions, which indicates a very low susceptibility to the SCC phenomenon. The X-ray fluorescence results corroborate this results due to the main compound of the oxide formed on the surface was Fe_2O_3 , which is known not to be soluble in ethanol, therefore it is resistant to detachment and the consequent formation of pitting, one of the main causes of SCC crack initiation.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Agradecimientos.

Este trabajo no habría podido ser realizado sin el apoyo otorgado por CONACyT por medio de la beca de doctorado número 434894.

A mi asesor Dr. Sergio A. Serna Barquera por el apoyo brindado en la realización de esta tesis, así como su orientación y dirección en el presente trabajo.

A mi co-asesor el Dr. Álvaro Torres Islas, ya que sin su apoyo y consejos no podría haber realizar esta meta de vida.

A los miembros del comité tutorial, Dr. Gonzalo Gonzáles Rodríguez, Dr. Arturo Molina Ocampo, Dr. Jesús Mario Colín de la Cruz, ya que gracias a ellos el trabajo de investigación creció y fue fortalecido.

Al Dr. René Guardián Tapia por todo el apoyo otorgado en la realización de micrografías mediante el SEM, así como por sus acertados concejos sobre el tema de tesis.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Índice

Lista de tablas.....	7
Lista de figuras.....	9
Capítulo 1 Antecedentes.....	16
Hipótesis.....	17
Objetivo general.....	17
Objetivos particulares.....	17
Capítulo 2 Marco teórico.....	20
2.1 stress corrosion cracking.....	20
2.1.1 Generalidades del modelo de ruptura de película.....	20
2.1.2 Generalidades del modelo de clivaje inducido por película.....	24
2.1.3 Generalidades del modelo de movilidad superficial.....	24
2.2 Pruebas SSRT.....	25
2.3 Oxidación interna.....	27
2.4 Esfuerzo residual en el SCC.....	28
2.5 Uso de bioetanol como combustible alternativo.....	31
2.5.1. Uso de bioetanol a nivel mundial.....	31
2.5.2 Tendencias en el uso de bioetanol.....	33
Capítulo 3 Desarrollo experimental.....	39
3.1 Probetas para ensayos.....	40
3.2 Tratamientos térmicos.....	43
3.3 Metalografía.....	45
3.4 Ensayo de tensión.....	46
3.4.1 Fractografía de ensayo de tensión.....	48
3.5 Ensayo de dilatometría.....	48
3.6 Ensayo de polarización potenciodinámica.....	50
3.7 Ensayos a deformación lenta (SSRT).....	52
3.7.1 Fractografía de ensayo SSRT.....	55
3.8 Fluorescencia de rayos X.....	56
Capítulo 4. Resultados y discusión.....	58
4.1 Resultados de metalografía.....	58



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

4.1.1 Metalografía del acero de llegada.	59
4.1.2 Metalografía del acero con tratamiento de envejecido de 30 minutos.	60
4.1.3 Metalografía del acero con tratamiento de envejecido de 1 hora.	60
4.1.4 Metalografía del acero con tratamiento de temple y revenido a 730°C.....	61
4.1.5 Metalografía del acero con tratamiento de temple y revenido a 795°C.....	62
4.1.6 Metalografía del acero con tratamiento de temple y revenido a 860°C.....	63
4.2 Resultados de ensayos de tensión.	64
4.2.1 Resultados de fractografía de ensayos de tensión.....	71
4.3 Resultados de ensayos de dilatometría.....	73
4.3.1 Pruebas dilatométricas de calentamiento continuo.	74
4.3.2 Pruebas dilatométricas isotérmicas.....	79
4.4 Resultados de ensayos SSRT.....	82
4.4.1 Resultados de fractografía de ensayos SSRT.	84
4.4.2 Picadura del acero en etanol de maíz.	86
4.5 Resultados de ensayos de polarización potenciodinámica.	87
4.5.1 Curvas de polarización potenciodinámica en etanol de maíz.	87
4.5.2 Polarización potenciodinámica en etanol de maíz a velocidad de barrido lenta.....	93
4.6 Resultados de ensayos de fluorescencia de rayos X.....	98
4.7 Discusión de resultados.	105
Capítulo 5 Conclusiones finales.	113
Bibliografía.	115
Anexo 1	126



Lista de tablas.

Tabla 3.1. Composición química del acero API X-70 en porcentaje en peso.

Tabla 3.2. Diferentes concentraciones de H₂O y NaCl en etanol.

Tabla 3.3. Cantidades de aditivos usados en el etanol.

Tabla 3.4. Porcentajes usados en el Gasohol para pruebas.

Tabla 4.1 Resumen de las propiedades mecánicas del acero API X-70 con diferentes tratamientos mecánicos.

Tabla 4.2 % de reducción de área correspondiente a las diferentes condiciones de tratamiento térmico.

Tabla 4.3 Temperaturas críticas del acero API X-70 a diferente velocidad de calentamiento.

Tabla 4.4 Porcentaje de reducción de área e índice de susceptibilidad.

Tabla 4.5 Datos de los resultados de polarización potenciodinámica correspondientes a todas las condiciones de tratamiento térmico y de llegada en etanol de maíz.

Tabla 4.6 Datos de los resultados de polarización potenciodinámica correspondientes a todas las condiciones de tratamiento térmico y de llegada en gasohol E-50.

Tabla 4.7 Datos de los resultados de polarización potenciodinámica correspondientes a todas las concentraciones de etanol.

Tabla 4.8 Datos de los resultados de polarización potenciodinámica correspondientes a las pruebas realizadas a 6 mV/min en las diferentes concentraciones de etanol de maíz.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Tabla 4.9 Comparación de los datos de las pruebas en las dos velocidades de barrido (60 mV Vs 6 mV/min) en las diferentes concentraciones de etanol de maíz.

Tabla 4.10 Resultados de las pruebas de fluorescencia de rayos X del acero en etanol con 1% H₂O 10mg/l NaCl.

Tabla 4.11 Resultados de las pruebas de fluorescencia de rayos X del acero en etanol con 1% H₂O 32mg/l NaCl.

Tabla 4.12 Resultados de las pruebas de fluorescencia de rayos X del acero en etanol con 3% H₂O 10mg/l NaCl.

Tabla 4.13 Resultados de las pruebas de fluorescencia de rayos X del acero en etanol con 3% H₂O 32mg/l NaCl.

Tabla 4.14 Resultados de las pruebas de fluorescencia de rayos X del acero en etanol con 5% H₂O 10mg/l NaCl.

Tabla 4.15 Resultados de las pruebas de fluorescencia de rayos X del acero en etanol con 5% H₂O 32mg/l NaCl.

Tabla 4.16 Resumen de los compuestos más relevantes encontrados en el óxido en las diferentes condiciones en estudio.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Lista de figuras

Figura 2.1. Modelo esquemático de la propagación de una grieta debido a corrosión bajo esfuerzo. (A) La punta de una grieta. La superficie está cubierta por una película protectora donde P es un plano de deslizamiento. (B) El plano de deslizamiento sufre un corte y se crea una nueva superficie reactiva. (C) La corrosión ocurre en la superficie reactiva mientras que la repasivación comienza en el borde exterior. (D) El lado de la grieta se vuelve a pasivar después del ataque de corrosión. Junto con la deformación plástica, ha causado que la grieta crezca más profundamente en el material.

Figura 2.2. Propagación de grieta por movilidad superficial en presencia de un contaminante iónico.

Figura 2.3. Producción global de etanol del 2000 al 2007.

Figura 3.1 a) Sección de tubería, b) y c) muestras cortadas en sentido longitudinal.

Figura 3.2. Esquema de la sección de tubo usada en las probetas de tensión.

Figura 3.3. Sierra cinta.

Figura 3.4. Dimensiones de la probeta para ensayos de tensión.

Figura 3.5 Dimensiones de la probeta para ensayos SSRT.

Figura 3.6. Probeta para ensayos de polarización potenciodinámica.

Figura 3.7. Mufla usada en los tratamientos térmicos.

Figura 3.8. Esquema de temperatura Vs tiempo usado en el tratamiento térmico de envejecido.

Figura 3.9. Esquema de temperatura vs tiempo usado en el tratamiento de temple y revenido.

Figura 3.10. Pieza pulida a espejo para análisis metalográfico.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Figura 3.11. Máquina de tensión empleada en los ensayos de tensión.

Figura 3.12. Parámetros usados durante la prueba.

Figura 3.13. a) Probeta para ensayos de tensión b) arreglo de la probeta en las mordazas, c) y d) probeta fracturada después de la prueba.

Figura 3.14. Zona de corte de la probeta fracturada.

Figura 3.15. Probeta para ensayos de dilatometría.

Figura 3.16. Probeta pulida para ensayo de dilatometría.

Figura 3.17. Dilatómetro Linseis L75.

Figura 3.18. a) Arreglo para prueba electroquímica, b) celda electroquímica.

Figura 3.19. Parámetros de la prueba electroquímica.

Figura 3.20. Etanol de maíz usado en las pruebas SSRT.

Figura. 3.21. (a) Celda armada que consta de dos tapas y un contenedor circular, (b) Vista inferior de la celda, (c) Vista superior de la celda.

Figura 3.22. a) Probeta de tensión usada para las pruebas SSRT. b) Celda armada con la probeta. c) Mordazas colocadas. d) Arreglo final.

Figura 3.23. Probeta fracturada después del ensayo SSRT.

Figura 3.24. Muestra de óxido para fluorescencia de rayos X.

Figura 4.1. Muestras pulidas para metalografía. a) Temple a 730°C, b) temple a 795°C, c) temple a 860°C, d) envejecido de 30 minutos y e) envejecido de 1 hora.

Figura 4.2. Micrografías del acero API X-70 en condición de llegada con aumentos de, a) 2000x, b) 4000x y c) 10000x.

Figura 4.3 Micrografía del acero X-70 con envejecido de 30 minutos.

Figura 4.4 Micrografía del acero X-70 con envejecido de 1 hora.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Figura 4.5 Micrografía del acero X-70 con tratamiento de temple en aceite a 730°C y revenido a 300°C por 30 minutos.

Figura 4.6 Micrografía del acero X-70 con tratamiento de temple en aceite a 795°C y revenido a 300°C por 30 minutos.

Figura 4.7 Micrografía del acero X-70 con tratamiento de temple en aceite a 860°C y revenido a 300°C por 30 minutos.

Figura 4.8 a) Máquina de tensión, b) Probeta de tensión montada, c) Vista frontal de la probeta fracturada, d) Vista lateral de la probeta fracturada.

Figura 4.9 Comparación entre los límites elásticos de los diferentes tratamientos térmico.

Figura 4.10 Diagrama esfuerzo-deformación correspondiente a los tratamientos térmicos de envejecido a 30 minutos y una hora en comparación con el de llegada.

Figura 4.11 Diagrama esfuerzo-deformación correspondiente a los tratamientos de temple y revenido.

Figura 4.12 Comparativa de los esfuerzos de fluencia entre los diferentes tratamientos térmicos y el acero de llegada.

Figura 4.13 Comparativa del esfuerzo último entre los diferentes tratamientos térmicos y el acero de llegada.

Figura 4.14 Comparativa de reducción de área entre los diferentes tratamientos térmicos.

Figura 4.15 Probetas fracturadas en las diferentes condiciones de tratamiento térmico.

Figura 4.16 Imágenes SEM a bajo aumento de las fracturas de tensión. a) Acero de llegada, b) envejecido 30 minutos, c) envejecido 1 hora, d) temple a



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

730°C y revenido 300 °C 30 minutos, e) temple a 795 °C y revenido 300°C 30 minutos y f) temple a 860°C y revenido 300 °C 30 minutos.

Figura 4.17 Imágenes SEM a altos aumentos de las fracturas de tensión. a) Acero de llegada, b) envejecido 30 minutos, c) envejecido 1 hora, d) temple a 730°C y revenido 300 °C 30 minutos, e) temple a 795 °C y revenido 300°C 30 minutos y f) temple a 860°C y revenido 300 °C 30 minutos.

Figura 4.18 Probeta ensayada en dilatometría.

Figura 4.19 Resultados de prueba de dilatometría con una velocidad de calentamiento de 25°C/min.

Figura 4.20 Calculo de temperaturas críticas correspondientes a la velocidad de calentamiento de 25°C/min.

Figura 4.21 Resultados de prueba de dilatometría con una velocidad de calentamiento de 35°C/min.

Figura 4.22 Calculo de temperaturas críticas correspondientes a la velocidad de calentamiento de 35°C/min.

Figura 4.23 Resultados de prueba de dilatometría con una velocidad de calentamiento de 45°C/min.

Figura 4.24 Calculo de temperaturas críticas correspondientes a la velocidad de calentamiento de 45°C/min.

Figura 4.25 prueba de dilatometría isotérmica a 200°C.

Figura 4.26 prueba de dilatometría isotérmica a 400°C.

Figura 4.27 prueba de dilatometría isotérmica a 600°C.

Figura 4.28 Porcentajes de reducción de área correspondientes a las pruebas SSRT.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Figura 4.29 fracturas a bajos aumentos de los ensayos SSRT correspondientes a: a) de llegada al aire, b) de llegada en etanol, c) de llegada en E-50, d) envejecido 30 minutos en etanol, e) envejecido 30 minutos en E-50, f) envejecido 1 hora en etanol, g) envejecido 1 hora en E-50, h) de llegada 1% H_2O 10mg/l NaCl, i) de llegada 3% H_2O 10mg/l NaCl, j) de llegada 5% H_2O 10mg/l NaCl, k) de llegada 5% H_2O 32mg/l NaCl.

Figura 4.30 Fractografías de la orilla de la probeta correspondientes a: a) de llegada al aire, b) de llegada en etanol, c) de llegada en E-50, d) envejecido 30 minutos en etanol, e) envejecido 30 minutos en E-50, f) envejecido 1 hora en etanol, g) envejecido 1 hora en E-50, h) de llegada 1% H_2O 10mg/l NaCl, i) de llegada 3% H_2O 10mg/l NaCl, j) de llegada 5% H_2O 10mg/l NaCl, k) de llegada 5% H_2O 32mg/l NaCl.

Figura 4.31 Costados de la probeta con tratamiento térmico de temple y revenido a 730°C.

Figura 4.32 Mecanismo propuesto de protección contra el SCC.

Figura 4.33 Curvas de polarización correspondientes a todas las condiciones de tratamiento térmico y de llegada en etanol de maíz.

Figura 4.34 Curvas de polarización correspondientes a todas las condiciones de tratamiento térmico y de llegada en gasohol E-50.

Figura 4.35 Curvas de polarización correspondientes a todas las concentraciones de etanol.

Figura 4.36 Curvas de polarización correspondientes a la condición de llegada en etanol de maíz con 1% H_2O y 10 mg/l de NaCl en dos velocidades de barrido (60mV/min Vs 6mV/min).

Figura 4.37 Curvas de polarización correspondientes a la condición de llegada en etanol de maíz con 1% H_2O y 32 mg/l de NaCl en dos velocidades de barrido (60mV/min Vs 6mV/min).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Figura 4.38 Curvas de polarización correspondientes a la condición de llegada en etanol de maíz con 3% H₂O y 10 mg/l de NaCl en dos velocidades de barrido (60mV/min Vs 6mV/min).

Figura 4.39 Curvas de polarización correspondientes a la condición de llegada en etanol de maíz con 3% H₂O y 32 mg/l de NaCl en dos velocidades de barrido (60mV/min Vs 6mV/min).

Figura 4.40 Curvas de polarización correspondientes a la condición de llegada en etanol de maíz con 5% H₂O y 10 mg/l de NaCl en dos velocidades de barrido (60mV/min Vs 6mV/min).

Figura 4.41 Curvas de polarización correspondientes a la condición de llegada en etanol de maíz con 5% H₂O y 32 mg/l de NaCl en dos velocidades de barrido (60mV/min Vs 6mV/min).

Figura 4.42 Patrón de rayos X correspondiente al etanol con 1% H₂O y 10 mg/l de NaCl.

Figura 4.43 Patrón de rayos X correspondiente al etanol con 1% H₂O y 32 mg/l de NaCl.

Figura 4.44 Patrón de rayos X correspondiente al etanol con 3% H₂O y 10 mg/l de NaCl.

Figura 4.45 Patrón de rayos X correspondiente al etanol con 3% H₂O y 32 mg/l de NaCl.

Figura 4.46 Patrón de rayos X correspondiente al etanol con 5% H₂O y 10 mg/l de NaCl.

Figura 4.47 Patrón de rayos X correspondiente al etanol con 5% H₂O y 32 mg/l de NaCl.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CAPÍTULO 1.

Antecedentes.



Capítulo 1 Antecedentes.

El uso de etanol como alternativa a los combustibles fósiles, así como aditivo, se ha visto incrementado en las últimas décadas, lo que genera la necesidad de mejorar su método de transporte, una de las alternativas a tener en cuenta es el uso de tuberías de acero microaleado, haciendo uso de la infraestructura existente [1] [2] [3]. Algunas de las razones para este aumento del uso de etanol ha sido el protocolo de Kyoto y el remplazo en EUA del methyl-tert-butyl ether (MTBE) como aumentador de octanaje en la gasolina, debido al alto potencial contaminante de este [4]. Es sabido que los combustibles fósiles están experimentando una disminución en la cantidad disponible y al ser un recurso no renovable, en algunas décadas dejarán de estar disponibles, por lo tanto se requiere desarrollar tecnología para sustituirlos ya que alrededor del 90% de energía producida proviene de estos recursos. En la actualidad el etanol es transportado principalmente en camiones cisterna y por medio de ferrocarril, y proyectos de transporte por medio de tuberías de acero de alta resistencia y baja aleación (HSLA por sus siglas en inglés) han visto un incremento para optimizar, reducir costos y disminuir las emisiones contaminantes. La mayor producción de etanol se encuentra en EUA y en Brasil en donde la producción se centra principalmente en la obtención a partir del maíz y de la caña respectivamente. Uno de los principales problemas que conciernen al transporte de etanol es la posibilidad de sufrir SCC, lo cual ha llevado a una controversia debido a que algunos autores afirman que este tipo de aceros en contacto con etanol sufren de susceptibilidad al fenómeno [2] [5] [6], pero por otra parte algunos otros autores afirman que no siempre es el caso de aparición de grietas debidas a SCC [4] [6] [7]. Se ha observado la presencia de SCC en aceros al carbono en contacto con etanol grado carburante (FGE por sus siglas en inglés) en EUA, lo que ha conducido a realizar extensas investigaciones sobre el tema, de las cuales se concuerda que la principal



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

causa del fenómeno es la interacción de la microestructura del acero con los cloruros disueltos y los iones de oxígeno presentes en el etanol [5] [6], mientras que en Brasil se ha almacenado y transportado etanol desde los años 70 sin mostrar indicios de presencia de SCC [4] [6]. De igual manera existen en el mercado mezclas de etanol-gasolina, las cuales han sido poco estudiadas en su susceptibilidad al SCC en aceros microaleados en contacto con estas.

Hipótesis.

Mediante los tratamientos térmicos de envejecido, temple y revenido del acero microaleado X-70 en contacto con gasohol (maíz) se incrementa la resistencia al SCC y las propiedades mecánicas.

Objetivo general.

Determinar los efectos de diferentes tratamientos térmicos sobre la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (SCC “stress corrosión cracking”) de un acero microaleado API X-70 empleado en la fabricación de tuberías, en etanol de maíz, así como sus propiedades mecánicas y electroquímicas.

Objetivos particulares.

- 1.- Realizar tratamientos térmicos al acero API X-70.
- 2.- Caracterizar la composición química del acero y su morfología microestructural.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

- 3.- Establecer cómo afecta el tratamiento térmico las propiedades mecánicas del acero.
- 4.- Establecer cómo afecta el tratamiento térmico su resistencia al SCC en etanol de maíz.
- 5.- Establecer los mecanismos que propician el SCC en el acero con los diferentes tratamientos térmicos.
- 6.- Determinar cuál de los diferentes tratamientos térmicos confiere al acero las mejores propiedades de resistencia al SCC y propiedades mecánicas.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CAPÍTULO 2.

MARCO TEÓRICO.



Capítulo 2 Marco teórico.

2.1 stress corrosion cracking.

El término stress corrosion cracking (SCC) se utiliza para denotar fracturas que se producen bajo esfuerzo estático después de un lapso de tiempo en condiciones constantes de carga y temperatura relativamente baja (por ejemplo, temperatura ambiente). Debido a la gran cantidad de parámetros que influyen en el SCC, incluido el potencial electroquímico, el pH, el tipo y la concentración de las especies disueltas, la composición de la aleación, la estructura de la aleación, la temperatura y el esfuerzo [8], no hay un modelo general que ofrezca predicciones cuantitativas, especialmente para sistemas nuevos. Los modelos de SCC más dominantes en la literatura se discutirán en esta sección.

2.1.1 Generalidades del modelo de ruptura de película.

Un modelo que ha estado presente en la literatura durante muchas décadas es el Modelo de Ruptura de Película (FRM). A veces se le conoce como el modelo de disolución por deslizamiento o una combinación de ambos términos [9]. El esquema general de fractura se ilustra en la Figura 2.1. La película pasiva que consiste en productos de corrosión en la superficie del metal se rompe por la tensión aplicada y se revela el metal desprotegido. El metal recién expuesto comienza a disolverse en el ambiente circundante hasta que se desarrolla una nueva película pasiva. Esta nueva película se rompe de nuevo y una grieta crece a medida que el ciclo se repite. El modelo de disolución por deslizamiento explica la idea de que la ruptura de la película puede ocurrir debido al desplazamiento a lo largo de una banda de deslizamiento. Sin embargo, este no es siempre el caso, por lo tanto, Gutman sugiere que el proceso descrito anteriormente debería llamarse un modelo de ruptura de película "porque las películas frágiles pueden romperse (o no) con esfuerzos



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

pequeños antes del esfuerzo de fluencia del metal base, y por otro lado, la disolución de deslizamiento preferible puede desarrollarse sin películas” [9]. Este término cubrirá cualquier caso en el que una película de pasivación se rompa para exponer el metal subyacente.

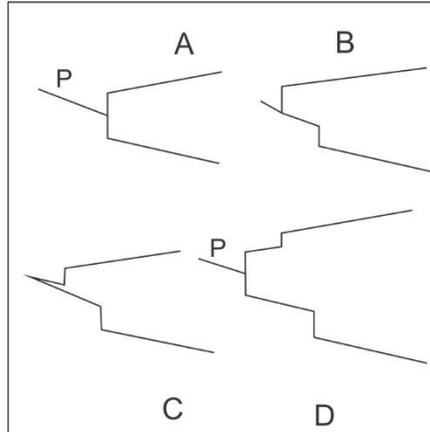


Figura 2.1. Modelo esquemático de la propagación de una grieta debido a corrosión bajo esfuerzo. (A) La punta de una grieta. La superficie está cubierta por una película protectora donde P es un plano de deslizamiento. (B) El plano de deslizamiento sufre un corte y se crea una nueva superficie reactiva. (C) La corrosión ocurre en la superficie reactiva mientras que la repasivación comienza en el borde exterior. (D) El lado de la grieta se vuelve a pasivar después del ataque de corrosión. Junto con la deformación plástica, ha causado que la grieta crezca más profundamente en el material.

En 1952, Logan [10] describió el FRM como parte de una teoría generalizada de la corrosión por esfuerzo sugerida por Maers et al. [11]. Él propuso que la corrosión es causada por un mecanismo electroquímico y se mueve a lo largo de caminos anódicos en la matriz de metal más electronegativa; Las áreas corroídas en el metal conducirán a altas concentraciones de esfuerzo en las regiones de óxido. Si el ataque es cada vez más profundo y el radio del área afectada disminuye, la concentración del esfuerzo es más localizada y el esfuerzo es mayor. Tales condiciones de esfuerzo localizado pueden causar que el metal se rompa; las superficies metálicas limpias son aún más anódicas y causan un aumento de la corriente desde la base del área corroída hasta la superficie no afectada [11].



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

El FRM es bastante intuitivo si se supone un esfuerzo o tasa de carga constante, pero se complica si se considera una carga estática y, por lo tanto una tasa de tensión no constante [12]. Vermilyea [13] propuso por primera vez que este problema se puede superar considerando que la disolución en la punta de la grieta ocasiona que la grieta crezca en el campo de tensión plástico alrededor de la punta de la grieta anterior, lo que causa la deformación plástica, es decir, la grieta se abre y genera un nuevo campo de deformación por delante de la nueva punta de grieta. Esto significa que la deformación plástica no se produce durante la etapa de disolución/repasivación sino después por un mecanismo de tipo creep. Si este modelo es correcto, las grietas por corrosión bajo esfuerzo crecerían en pasos discretos.

En 1988, Andresen y Ford informaron además que el FRM ha sido validado estadísticamente para los aceros inoxidable tipo 304 y 316, al menos para las condiciones metalúrgicas y ambientales características de los reactores de agua ligera (PWR) [14]. Esta declaración está respaldada por una serie de publicaciones anteriores de estos autores [15] [16] [17] [18]. En 1982, Ford publicó un diagrama detallado que muestra que la tasa de crecimiento de grietas es proporcional a la densidad de corriente anódica que soporta el FRM [19]. Sin embargo, el modelo ha sido criticado porque las tasas de disolución anódica predichas no son lo suficientemente altas para dar cuenta de las tasas observadas de propagación de grietas en algunos sistemas, incluidos los aceros inoxidables de latón y austeníticos [20].

A menudo, la parte electroquímica se considera en etapas discretas (disolución, pasivación, ruptura de la película, disolución, etc.) según lo sugerido por Vermilyea, pero la parte mecánica se resuelve suponiendo una tasa de tensión constante de la punta de la grieta basada en argumentos 'continuos' de la mecánica de fracturas [12]. Aunque este enfoque es menos preciso que el modelo original de Vermilyea, es matemáticamente mucho más transparente y, por lo tanto, es compatible con Lu y Shoji [21]. También se



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

demonstró [22] que, para el modelo Vermilyea, son necesarias profundidades de corrosión relativamente grandes en cada ciclo de ruptura de la película para obtener distribuciones de tensión plásticas realistas antes de la punta de la grieta. Esta profundidad también conduciría a aberturas de grietas mucho más anchas y superficies de fractura más fuertemente corroídas, que las observadas experimentalmente. Por lo tanto, se llegó a la conclusión de que el modelo FRM no es aplicable para SCC transgranular [22] y que el FRM se asoció principalmente con el agrietamiento por corrosión intergranular (IGSCC) [23]. Gutman criticó que el FRM no contiene ningún detalle específico de la corrosión intergranular [9]. Aunque Newman y Healey describen el FRM como "un intento relativamente maduro y exitoso para racionalizar la cinética del SCC", también señalan que no se aplica a todos los sistemas [12].

En los últimos años, Hall ha publicado algunos artículos breves que evalúan los modelos Shoji [24] y Ford-Andresen [25]. También ha propuesto su propio modelo con un factor de intensidad de tensión variable [26]. Las ideas de Hall fueron utilizadas por Vankeerberghen et al como base para modelar las tasas de propagación para el acero 316SS [27]. Los autores concluyeron que, aunque sus resultados son consistentes con los datos experimentales publicados, no prueban ni refutan la validez del mecanismo de FRM. Sin embargo, todavía consideran el modelo plausible y aplicable a los cálculos de ingeniería [27].

Gutman concluye en su artículo de 2007 [9] que "la evidencia experimental y los fundamentos teóricos sugieren que un solo mecanismo no puede explicar la gama completa de procesos de corrosión bajo esfuerzo, y crear nuevos mecanismos es un proceso sin fin de desarrollo y rechazo. Parece que la forma más realista hoy es subdividir el SCC en fenómenos significativos separados y estudiar estos fenómenos con la esperanza de utilizar los resultados para prevenir el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo".



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

2.1.2 Generalidades del modelo de clivaje inducido por película.

El modelo de clivaje inducido por película (FICM) se desarrolló más recientemente que el FRM. Primero fue propuesto y descrito en detalle por Sieradzki y Newman en 1985 [28], aunque el término clivaje inducido por película no se menciona en artículo. El modelo se desarrolló por primera vez para explicar el agrietamiento transgranular y luego se usó para describir el agrietamiento intergranular en sistemas de aleación noble muy dúctil [29]. Se demostró que el SCC en α -latón en solución de amoníaco cuproso produce superficies de fractura discontinua, similar al clivaje [30]. El FICM intenta explicar el desarrollo de tales superficies de la siguiente manera: se forma una capa frágil de productos de corrosión como óxidos o cloruros sobre un material en un ambiente corrosivo. Si una grieta que se ha desarrollado en esta película frágil crece a una velocidad lo suficientemente alta, puede penetrar en el sustrato subyacente y provocar una fractura similar al clivaje.

2.1.3 Generalidades del modelo de movilidad superficial.

Una idea bastante diferente para un modelo de SCC fue presentada en 1987 por Galvele [31]. El modelo supone que el ambiente corrosivo aumenta la movilidad de la superficie y que las grietas crecen debido al aumento de vacancias superficiales en la punta de la grieta o por la emisión de átomos desde el fondo de la grieta [31] como se ilustra en la figura 2.2.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

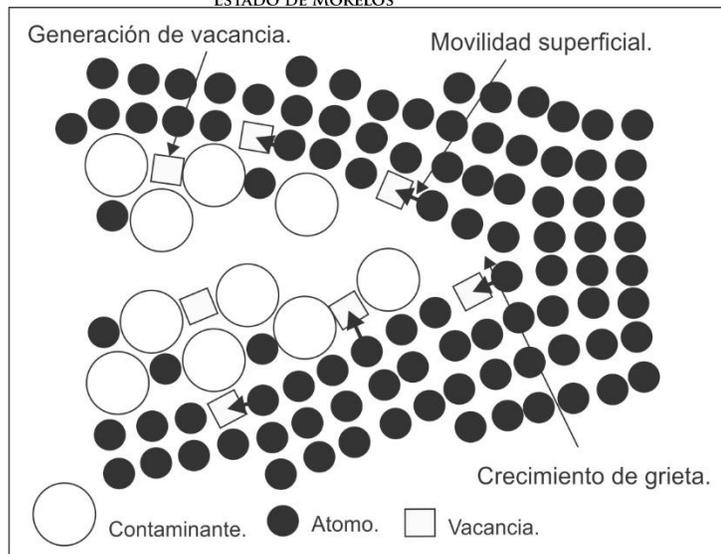


Figura 2.2. Propagación de grieta por movilidad superficial en presencia de un contaminante iónico.

2.2 Pruebas SSRT.

La prueba de tensión en deformación lenta (SSRT) fue vista inicialmente como una prueba de detección efectiva de uso limitado para determinar los mecanismos del SCC. Varias de las primeras teorías del mecanismo de SCC involucraban el efecto del esfuerzo y la deformación en las películas protectoras en la punta de la grieta. Más tarde, se enfatizó la relación entre la ruptura y reparación de la película, la química de la punta de la grieta y la tasa de deformación de la punta de la grieta. Los estudios de fractura mecánica (FM por sus siglas en inglés) destacan las diferencias químicas que pueden surgir entre una punta de la grieta y la solución base, mientras que el SSRT proporciona una forma de abordar la tasa de deformación de la punta de la grieta y su efecto sobre las películas protectoras. El SCC se encuentra gobernado principalmente por la tasa de deformación y no por el esfuerzo. La aparición del SCC en aleaciones que pueden formar una película protectora para evitar o disminuir el agrietamiento depende de la capacidad de la película para resistir o reformarse después de los cambios en la química del medio y/o



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

por daño mecánico. Esto último puede provenir del deslizamiento que surge del esfuerzo aplicado y/o la concentración de esfuerzos en la punta de la grieta, fisuras, inclusiones, límites de grano o picadura. La capacidad de la prueba SSRT de no permitir la reparación de estas películas o causar su ruptura repetitiva lo hace útil para estudios de mecanismos porque puede realizarse a diferentes velocidades de deformación [32]. Algunos trabajos han demostrado la necesidad de un rango crítico de velocidad de deformación para causar y mantener el SCC en algunos sistemas, demostrando que una grieta formada en una zona crítica se detenía si la velocidad de deformación se cambiaba a una velocidad más lenta fuera del rango, pero continuó propagándose si se devuelve [33]. Las pruebas SSRT han sido ampliamente usadas en probetas lisas, con muescas y pre-agrietadas para estudiar tanto la fragilización por hidrógeno (HE por sus siglas en inglés) como el papel del hidrógeno en el SCC para aceros de alta resistencia y muchos otros sistemas de aleaciones.

Durante mucho tiempo se ha sabido que la adsorción, absorción y difusión de hidrógeno son necesarias para el agrietamiento que involucra hidrógeno y durante varias décadas se ha reconocido el papel importante y a menudo dominante del esfuerzo plástico dinámico. El esfuerzo plástico lento aumenta la entrada y el transporte de hidrógeno más allá de la punta de la grieta al crear dislocaciones móviles que pueden (a) interrumpir las películas protectoras de la superficie que inhiben la entrada de hidrógeno, (b) crear superficies nuevas de metal desnudo que mejoran la absorción de hidrógeno, (c) participar en el atrapamiento de hidrógeno y (d) complementar la difusión reticular mediante el transporte de hidrógeno [34].

Las pruebas SSRT se han utilizado para estudiar SCC en diversos ámbitos, tales como, tuberías de gas natural enterradas, energía nuclear y turbinas de baja presión. Más recientemente se ha aplicado con éxito para estudiar SCC en etanol de grado combustible [35]. Las pruebas SSRT, como cualquier prueba acelerada, tiene limitaciones, pero ha demostrado ser adecuado para



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

una amplia gama de estudios de SCC. Se utiliza mejor en combinación con pruebas electroquímicas, otras pruebas SCC y, por supuesto, datos de campo cuando estén disponibles.

2.3 Oxidación interna.

En 1993, Scott y Le Calvar realizaron investigaciones sobre el fenómeno de SCC en aleaciones de Ni y base-Ni y encontraron que "es difícil conciliar las ideas convencionales de ruptura de película/disolución anódica o fragilización por hidrógeno con la influencia del potencial de corrosión o la alta energía de activación" [36]. Esto los llevó a sugerir un mecanismo de oxidación interna controlada por difusión, como se asocia tradicionalmente con la corrosión a alta temperatura [37]. La oxidación interna significa que los elementos de aleación más activos se oxidan, mientras que el equilibrio (en el caso discutido, el Ni) permanece metálico. Scott y Le Calvar argumentan que dicho mecanismo es particularmente importante para las aleaciones base Ni en atmósferas con bajas presiones parciales de O ya que el equilibrio de Ni/NiO tiene un potencial más alto que los equilibrios respectivos de los elementos de aleación típicos. Sugirieron que la fragilidad en el límite de grano podría controlarse por formación de burbujas de gas (CO/CO₂), formación interna de óxido o formación de una capa de átomos de O en los límites de grano. Rebak y Szklarska-Smialowska criticaron que en la ecuación provista para el primer caso la velocidad de crecimiento de grieta es proporcional al factor de intensidad del esfuerzo en la punta de la grieta y la velocidad de crecimiento de grieta predicha es demasiado alta [38]. En los otros casos, Scott y Le Calvar asumen velocidades de difusión de oxígeno que no dependen del esfuerzo y, en consecuencia, obtienen velocidades de crecimiento de grieta independientes del esfuerzo. Las velocidades de crecimiento de grieta pronosticadas, si se supone que el O se difunde en el límite de grano sin oxidar todo el Cr a lo largo del límite de grano, están razonablemente de acuerdo con



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

las velocidades de crecimiento de grieta observadas experimentalmente en aleación 600 [36]. Thomas y Bruemmer encontraron óxidos a lo largo de los límites de grano a lo largo de la grieta en un estudio TEM que apoya el mecanismo de oxidación interna [39]. Debido al hecho de que el componente principal de una aleación debe ser menos activo que los principales elementos de aleación para permitir la oxidación interna en el sentido clásico, este mecanismo estaba asociado casi exclusivamente a la aleación 600. Aunque se han sugerido varios modelos, todavía no existe una solución unificada. McEvily y Le May publicaron en 1991 que es muy posible que no exista un mecanismo único para el HAC/SCC, pero que uno u otro podría ser más apropiado en una situación dada, o que de hecho se aplica una combinación de los mecanismos [40].

2.4 Esfuerzo residual en el SCC.

En medios con cloruro a temperatura elevada, los esfuerzos residuales pequeños son suficientes para causar SCC en aceros inoxidable austeníticos [20] [41]. Este medio es bastante agresivo y el agrietamiento es probablemente causado por un mecanismo de tipo disolución anódica de ruptura de capa donde los esfuerzos dificultan la pasivación y conducen a la propagación de grietas. En medios de reactores de agua presurizada menos corrosivos, se creía que los aceros inoxidable austeníticos eran resistentes al SCC [42]. La razón por la cual el SCC a menudo conduce a fallas inesperadas y por lo tanto desastrosas es que las grietas crecen sutilmente durante períodos más largos de tiempo en entornos menos corrosivos. El trabajo en frío, es decir, la deformación plástica a baja temperatura, provoca desplazamiento, principalmente a lo largo de planos de deslizamiento, lo que resulta en la formación de bandas de deformación gemelas. También induce dislocaciones adicionales en el material y aumenta su dureza. Cuanto mayor es la densidad de las dislocaciones, más energía se necesita para moverlas o crear otras



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

nuevas; y por lo tanto, más duro es el material. Las dislocaciones acomodan los esfuerzos que no pueden almacenarse en la red cristalina a través de variaciones relativamente menores en las longitudes de unión. Este tipo de esfuerzo almacenado en la red y los defectos se conoce comúnmente como esfuerzo interno. Al igual que una carga aplicada externamente, puede causar agrietamiento por corrosión bajo tensión. Esta es la razón por la cual muchos estudios sobre acero inoxidable austenítico consideran muestras trabajadas en frío [43] [44] [45] [46] [47], que pueden ser susceptibles a las condiciones de medios de reactores de agua presurizada.

Las dislocaciones introducidas por el trabajo en frío pueden eliminarse mediante tratamiento térmico y recristalización del material. Esto también puede suceder accidentalmente y sin control, por ejemplo, en la zona afectada por el calor durante la soldadura. Hay muchas publicaciones sobre estos materiales sensibilizados [48] [49] [50] [51] [52] La sensibilización provoca la formación de carburo de Cr y, por lo tanto, el agotamiento de Cr en los límites de grano. La disminución del contenido de Cr localmente aumenta la susceptibilidad a la corrosión general y conduce a una falla mucho más rápida, especialmente en entornos oxidantes.

Cualquier forma de deformación a baja temperatura conduce a la formación de bandas de deslizamiento, dislocaciones e induce esfuerzos internos. Para caracterizar los efectos de la deformación en frío o el trabajo en frío, los aceros se laminan comúnmente para obtener una reducción uniforme del espesor. Los defectos creados dependen en gran medida de la dirección de laminación. Un acero descrito con un 20% de trabajo en frío fue laminado en frío al 80% de su espesor original.

Se sabe que el trabajo en frío y los esfuerzos internos tienen un efecto en el comportamiento del SCC casi tanto como el propio SCC. Una serie de informes sobre este tema de principios del siglo XX se mencionan en un artículo de 1921 sobre el mecanismo de falla de los metales causado por los esfuerzos



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

internos [53]. A aproximadamente 300 °C, se identificó trabajo en frío para aumentar las tasas de crecimiento de grietas y reducir el tiempo estimado de inicio de grietas para aceros inoxidable austeníticos en agua oxigenada, pero el potencial electroquímico en la superficie de estos aceros es considerablemente menor en condiciones de PWR hidrogenado. Como cae significativamente por debajo del potencial crítico para el inicio de SCC, los aceros inoxidable austeníticos se usan ampliamente en PWR [54]. Sin embargo, en la última década, se ha detectado un número limitado de casos de SCC intergranular en componentes de PWR franceses [55]. Además, dos publicaciones de Szklarska-Smialowska muestran que las muestras de acero inoxidable austenítico severamente trabajadas en frío son susceptibles a SCC en una prueba de tensión en deformación lenta (SSRT) [56] [57]. Raquet et al [54] también encontró una fuerte susceptibilidad a SCC en aceros inoxidable austeníticos con mucho trabajo en frío en agua primaria hidrogenada típica de PWR. La susceptibilidad al agrietamiento aumentó con el aumento del nivel de trabajo en frío y/o la localización de la deformación. Las cantidades de trabajo en frío aplicadas en el estudio fueron altas en comparación con los niveles de trabajo en frío que se encuentran comúnmente en los PWR. Sin embargo, los defectos cercanos a la superficie debido al rectificado o la deformación debidos a una fabricación inadecuada podrían conducir a niveles localmente altos de trabajo en frío en algunos componentes. También se demostró que la presencia de una triaxialidad significativa del esfuerzo promueve el agrietamiento. El inicio de la grieta se observó bajo carga estática y dinámica, pero en el caso estático no se produjo propagación. En condiciones de deformación dinámica (SSRT, carga cíclica), los aceros inoxidable austeníticos trabajados en frío mostraron susceptibilidad al SCC.

Aunque se ha realizado mucha investigación sobre materiales trabajados en frío, los datos son difíciles de comparar debido a los diferentes métodos de preparación y prueba. La dirección de la deformación parece ser tan



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

importante como el mecanismo de tensión y sería deseable un estudio más sistemático con condiciones reproducibles.

2.5 Uso de bioetanol como combustible alternativo.

Los biocombustibles son importantes debido a que pueden reemplazar a los combustibles derivados del petróleo, además de presentar una serie de beneficios ambientales y económicos. El bioetanol es, con mucho, el biocombustible más utilizado para el transporte en todo el mundo. La producción de bioetanol a partir de biomasa es una forma de reducir tanto el consumo de petróleo crudo como la contaminación ambiental. El uso de gasolina mezclada con bioetanol para uso como combustible automotriz puede reducir significativamente el uso de petróleo y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. El bioetanol puede ser producido a partir de diferentes tipos de materias primas. Estas se clasifican en tres categorías de materias primas agrícolas: azúcares simples, almidón y lignocelulosa. El bioetanol de caña de azúcar, producido en las condiciones adecuadas, es esencialmente un combustible limpio y tiene varias ventajas claras sobre combustibles derivados del petróleo para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y mejorar la calidad del aire. Las tecnologías para producir bioetanol a partir de recursos de biomasa celulósica como materiales forestales, residuos agrícolas y desechos urbanos están en desarrollo y aún no se han demostrado comercialmente.

2.5.1. Uso de bioetanol a nivel mundial.

Los biocombustibles están atrayendo un creciente interés en todo el mundo, y algunos gobiernos anunciaron compromisos con los programas de biocombustibles como una forma de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y la dependencia de los combustibles derivados del petróleo. Estados Unidos, Brasil y varios estados miembros de la UE tienen los programas más grandes que promueven biocombustibles en el mundo. El



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

reciente compromiso del gobierno de los Estados Unidos de triplicar la bioenergía en diez años ha dado un impulso a la búsqueda de biocombustibles viables [58] [59] [60] [61] [62] [63]. En América del Sur, Brasil continuó con políticas que exigen al menos 22% de bioetanol en combustibles para motores y alienta el uso de vehículos que usan bioetanol hidratado (96% bioetanol + 4% agua) para reemplazar la gasolina [64]. Las condiciones futuras para un mercado internacional de biocombustibles en Europa serán decididas en gran medida por las políticas de la UE sobre energía renovable y su interacción con las políticas energéticas nacionales. Hasta ahora, la Comisión Europea ha indicado que la biomasa desempeñará un papel importante en el futuro [65].

En Estados Unidos, el deseo de promover la producción y el uso de biocombustibles, particularmente el bioetanol producido a partir del maíz, comenzó a principios de la década de los 80's, principalmente para revitalizar el sector agrícola en un momento de exceso de oferta de productos agrícolas [66]. El bioetanol se puede usar en mezclas de combustible conocidas como gasohol, como por ejemplo el E85 (mezcla de 85% bioetanol y 15% gasolina) en vehículos especialmente diseñados para su uso, aunque el E85 representa aproximadamente solo el 1% del consumo de bioetanol en los Estados Unidos [67]. Para promover el desarrollo del combustible mixto E85 y otros combustibles de transporte alternativos, el Congreso de los Estados Unidos ha promulgado varios requisitos e incentivos legislativos. A nivel nacional, la Ley de Política Energética de 2005 (EPAct 2005) ha sido uno de los pasos más importantes [68]. La legislación estableció un objetivo de 28.4 mil millones de litros de consumo de bioetanol para 2012 (Norma de combustibles renovables), que representa alrededor del 5% (en volumen) del consumo de gasolina proyectado para el año 2012 [69]. La ley también otorgó incentivos adicionales para el bioetanol celulósico, extendió el crédito de impuesto especial sobre el combustible de biodiesel hasta 2008 y autorizó un crédito de impuesto sobre la renta de \$0.03 US por litro a los pequeños productores de



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

biodiesel [70]. Los precios de la gasolina aumentaron más de \$0.79 US por litro en la primavera de 2007, se mantuvieron cerca de ese nivel durante la temporada de conducción de verano, y después de un breve retiro regresaron a principios de 2008. Sin embargo, el consumo de gasolina continuó por encima de los nueve millones de barriles por día, estableciendo un pico récord de verano de más de 9.7 millones de barriles por día durante 2007 [71]. Para ayudar a mejorar la economía de combustible de los vehículos y reducir la dependencia de las fuentes de petróleo extranjeras, el Congreso de los Estados Unidos y el presidente aprobaron la Ley de Independencia y Seguridad Energética de 2007 (EISA) el 18 de diciembre de 2007. El Congreso acordó aprobar nuevos estándares de economía de combustibles para vehículos. Estas normas requieren un promedio de consumo de 35 millas por galón para automóviles y camionetas para 2020. La legislación también requiere 34 mil millones de litros de biocombustibles (principalmente bioetanol) en 2008, aumentando constantemente a 57.5 mil millones de litros en 2012 y a 136 mil millones de litros en 2022. También por primera vez, la Ley de Energía de 2007 incluye el concepto de un estándar de combustible bajo en carbono (similar a California) que requiere que los combustibles renovables tengan al menos un 20% de reducción en la intensidad de carbono durante la vida útil de los combustibles [68].

2.5.2 Tendencias en el uso de bioetanol.

La producción global de bioetanol aumentó de 17.25 mil millones de litros en 2000 [63] a más de 46 mil millones de litros en 2007 [72]. La figura 2.3 muestra la producción mundial de bioetanol entre 2000 y 2007. La producción de bioetanol en 2007 representó alrededor del 4% de los 1300 mil millones de litros de gasolina consumidos a nivel mundial [72]. Estados Unidos, Brasil y varios estados miembros de la UE tienen los programas más grandes que promueven biocombustibles en el mundo. Las políticas nacionales de



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

biocombustibles tienden a variar según la materia prima disponible para la producción de combustible y las políticas agrícolas nacionales. Con todos los nuevos programas gubernamentales en América, Asia y Europa, la demanda global total de bioetanol de combustible podría superar los 125 mil millones de litros para 2020 [73]. Estados Unidos es el mayor productor mundial de combustible de bioetanol, representando casi el 47% de la producción mundial de bioetanol. Estados Unidos produjo 18.3 mil millones de litros de bioetanol en 2006 [72], frente a los 15 millones de litros en 2005 [74]. El EISA estableció un objetivo de consumo de 57 mil millones de litros de biocombustibles (principalmente bioetanol) para 2012.

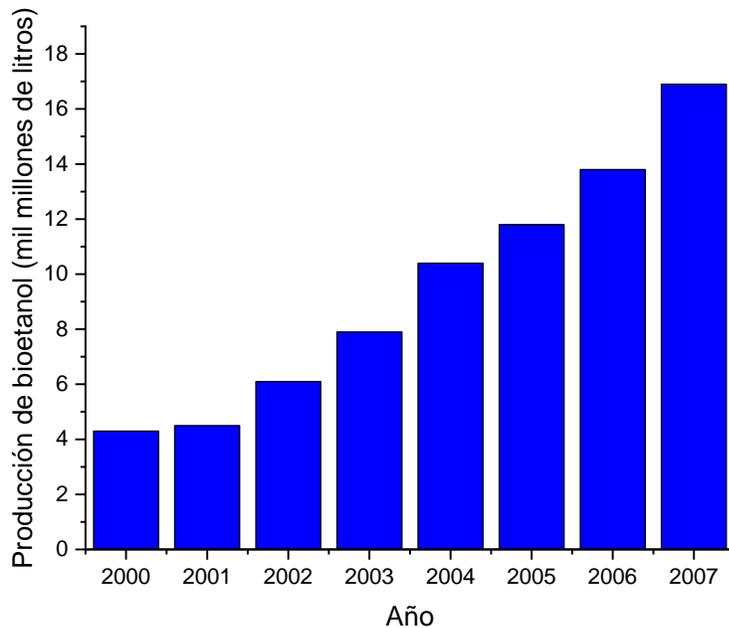


Figura 2.3. Producción global de etanol del 2000 al 2007.

Brasil es el mayor exportador mundial de bioetanol y el segundo mayor productor después de Estados Unidos. Todo el bioetanol de Brasil se produce a partir de la caña de azúcar, la mayoría se utiliza en el país, sustituyendo el 40% del consumo de gasolina brasileño y aproximadamente el 20% se exporta



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

a los Estados Unidos, la UE y otros mercados [75]. El 9 de marzo de 2007, Estados Unidos y Brasil firmaron un Memorando de Entendimiento (MOU) para avanzar en la cooperación en biocombustibles. Los dos países acordaron: (1) avanzar en la investigación y el desarrollo bilateralmente, (2) ayudar a construir industrias nacionales de biocombustibles en terceros países, y (3) trabajar multilateralmente para avanzar en el desarrollo global de biocombustibles [76].

Los sectores de bioetanol en muchos estados miembros de la UE han respondido a iniciativas políticas y han comenzado a crecer rápidamente. La producción de bioetanol de la UE aumentó un 71% en 2007, llegando a 2.9 millones de litros. El consumo de bioetanol alcanzó los 2.44 millones de litros en 2007, un aumento del 58%. Las importaciones netas de bioetanol aumentaron a 0.16 mil millones de galones en 2007 [77]. La demanda potencial de bioetanol como combustible de transporte en los países de la UE, calculada sobre la base de la Directiva 2003/30 / CE, se estima en unos 12.6 millones de litros en 2010 [78].

2.5.3 Bioetanol como combustible.

Las mezclas de bioetanol y bioetanol/gasolina tienen una larga historia como combustibles alternativos. Ha sido utilizado en Alemania y Francia ya en 1894 por la incipiente industria de motores de combustión interna [79]. Brasil ha utilizado el bioetanol como combustible desde 1925. El uso del bioetanol como combustible fue generalizado en Europa y los Estados Unidos hasta principios del siglo XX. Debido a que se hizo más costoso de producir que el combustible a base de petróleo, especialmente después de la Segunda Guerra Mundial, el potencial del bioetanol se ignoró en gran medida hasta la crisis del petróleo de la década de 1970 [80]. Desde la década de 1980, ha habido un mayor interés en el uso de bioetanol como combustible alternativo. Países como Brasil y Estados Unidos han promovido durante mucho tiempo la producción nacional de bioetanol. Además de la lógica energética, las mezclas de bioetanol/gasolina en los Estados Unidos se promovieron como una práctica



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

impulsada por el medio ambiente, inicialmente como un potenciador de octano para reemplazar el plomo. El bioetanol también tiene valor como oxigenante en la gasolina para reducir las emisiones contaminantes de los vehículos [81].

El bioetanol tiene un índice de octano más alto (108), límites de inflamabilidad más amplios, velocidades de llama más altas y calores de vaporización más altos. Estas propiedades permiten una relación de compresión más alta y un tiempo de combustión más corto, lo que conduce a ventajas teóricas de eficiencia sobre la gasolina en un motor de combustión interna [63]. El número de octano es una medida de la calidad de la gasolina para prevenir la ignición temprana, lo que conduce al golpeteo del cilindro. Los combustibles con mayor número de octanos son los preferidos en los motores de combustión interna de encendido por chispa. Un combustible oxigenado como el bioetanol proporciona un valor antidetonante razonable.

Las desventajas del bioetanol incluyen su menor densidad de energía que la gasolina (el bioetanol tiene el 66% de la energía que tiene la gasolina), su corrosividad, baja luminosidad de la llama, menor presión de vapor (lo que dificulta el arranque en frío), afinidad con el agua, toxicidad para ecosistemas [82], aumento de las emisiones de escape de acetaldehído y aumento de la presión de vapor (y las emisiones de evaporación) cuando se mezcla con gasolina.

El bioetanol se puede utilizar en varias aplicaciones como combustible. Se puede usar directamente como combustible o se puede mezclar con gasolina. El bioetanol se puede mezclar con la gasolina que está sustituyendo y se puede quemar en motores de combustión tradicionales sin prácticamente modificaciones. El bioetanol se mezcla más comúnmente con gasolina en concentraciones de 10% de bioetanol con 90% de gasolina, conocido como E10 y apodado “gasohol”.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

En Brasil, el combustible de bioetanol se usa puro o mezclado con gasolina en una mezcla llamada gasohol (24% de bioetanol y 76% de gasolina) [59]. El bioetanol se puede usar como una mezcla de 5% con gasolina bajo el estándar de calidad de la unión europea “EN 228”. Esta mezcla no requiere modificación del motor y está cubierta por las garantías del vehículo. Con modificación en el motor, el bioetanol puede usarse a niveles más altos, por ejemplo, E85 (85% de bioetanol) [83].

El bioetanol es un combustible oxigenante que contiene 35% de oxígeno, lo que reduce las emisiones de partículas y óxidos de nitrógeno (NOx) de la combustión. El uso de combustible mezclado con bioetanol para automóviles puede reducir significativamente el uso de petróleo y disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero [84]. Agregar bioetanol a la gasolina aumenta el contenido de oxígeno del combustible, mejora la combustión de la gasolina y reduce las emisiones de escape normalmente atribuidas a la combustión imperfecta en vehículos automotores, como el CO y los hidrocarburos no quemados [85].



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CAPÍTULO 3.

DESARROLLO EXPERIMENTAL



Capítulo 3 Desarrollo experimental.

Con la finalidad de analizar la susceptibilidad al SCC en etanol del acero microaleado API X-70 con diferentes tratamientos térmicos, se realizaron pruebas de caracterización, pruebas electroquímicas y pruebas SSRT.

El acero bajo estudio es un acero microaleado diseñado para uso en tuberías de transporte de hidrocarburos, con un proceso de fabricación de colada continua y posterior laminado en caliente el cual consiste en controlar la temperatura y la deformación durante su procesamiento, conocido como proceso de laminación controlada, con un enfriamiento dentro del horno hasta temperatura ambiente, también de manera controlada. En este proceso se precalientan los planchones a 1250°C, seguido de una laminación de varios pasos hasta un porcentaje de deformación del 70%, con una temperatura final de alrededor de 880°C. Posteriormente por debajo de esta temperatura, se deforma hasta obtener el espesor de norma para la pared del tubo donde se refina el grano por medio de una completa recristalización, este proceso se termina alrededor de los 700°C, y desde esta temperatura se enfría en horno hasta temperatura ambiente.

Con la finalidad de caracterizar el acero a estudiar se realizó la caracterización química por medio de un ensayo de espectroscopía de chispa. A continuación se presentan los resultados obtenidos para el acero API X-70

Tabla 3.1. Composición química del acero API X-70 en porcentaje en peso.

ACERO	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Cu	Nb	Ti	Pb	Co	Al
X-80	0.039	0.116	1.470	0.239	0.035	0.143	0.276	0.086	0.011	0.005	0.004	0.083



3.1 Probetas para ensayos.

Las probetas para ensayos fueron maquinadas a partir de una sección de tubería de acero API X-70 para uso en transporte de hidrocarburos (figura 3.1a), de la cual se cortó una sección longitudinal con respecto al sentido de laminación (3.1b y 3.1c).

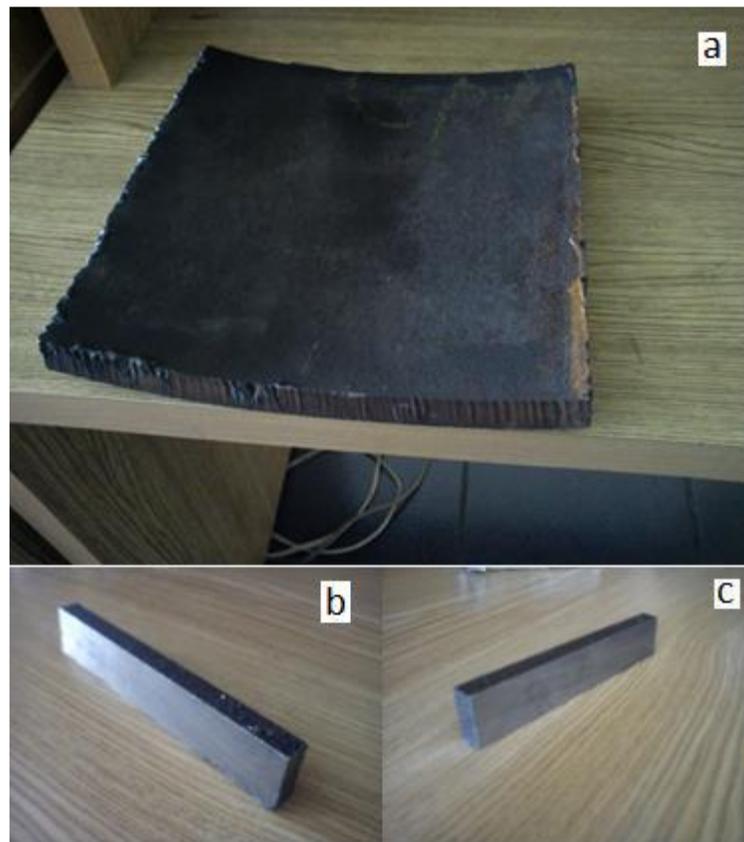


Figura 3.1 a) Sección de tubería, b) y c) muestras cortadas en sentido longitudinal.

Se cortaron secciones acorde a las cantidades requeridas para las pruebas que serían realizadas en el trabajo de doctorado. Para las pruebas de tensión se cortaron 12 muestras del material en sentido longitudinal con respecto al sentido de laminación (figura 3.2).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

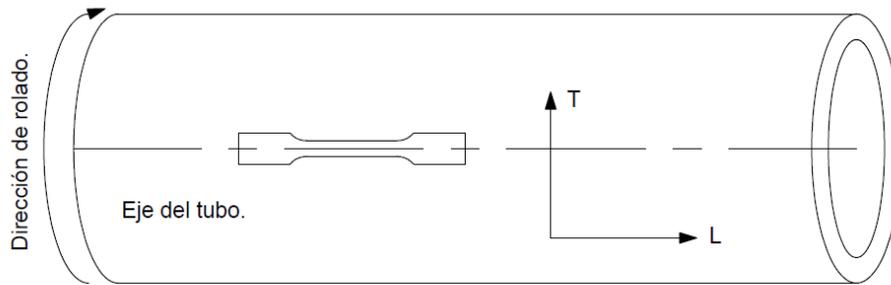


Figura 3.2. Esquema de la sección de tubo usada en las probetas de tensión.

Para la metalografía del acero se cortaron 6 secciones de 2x2x1 cm, para los ensayos SSRT se cortaron 22 piezas en sentido longitudinal de laminación (figura 3.2), para las pruebas de polarización se cortaron 6 secciones de 1x1x1 cm y para los ensayos de fluorescencia de rayos X se cortaron 6 piezas.

Los cortes fueron realizados en una sierra cinta (figura 3.3) para posteriormente mandarlos a maquinar a las especificaciones requeridas según norma (según sea requerido).



Figura 3.3. Sierra cinta.

Las probetas para ensayos de tensión fueron maquinadas según la norma ASTM E 8M-04 especificación sub-size (las dimensiones se muestran en la figura 3.4) [86]. Por otra parte, las probetas para ensayos SSRT fueron maquinadas según las dimensiones especificadas en la figura 3.5.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

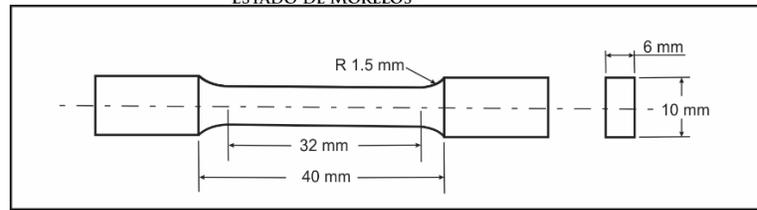


Figura 3.4. Dimensiones de la probeta para ensayos de tensión.

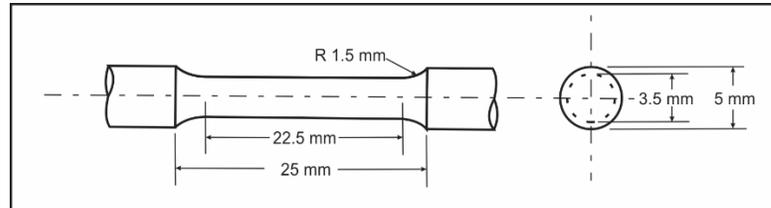


Figura 3.5 Dimensiones de la probeta para ensayos SSRT.

Las probetas usadas en los ensayos de polarización potenciodinámica fueron fabricadas con 6 piezas del acero, con las dimensiones especificadas anteriormente, a las cuales se les realizó los tratamientos térmicos correspondientes. Posteriormente se soldó un tramo de cable de cobre a uno de los extremos. Una vez que se tuvieron las 6 piezas de acero soldadas al cable se encapsularon en resina epoxica y se pulió la parte inferior para dejar expuesta un área de 1cm x 1cm al medio (figura 3.6)



Figura 3.6. Probeta para ensayos de polarización potenciodinámica.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

3.2 Tratamientos térmicos.

Con la finalidad de modificar las propiedades mecánicas del acero API X-70 bajo estudio, se realizaron 2 diferentes tipos de tratamientos térmicos, envejecido en dos diferentes condiciones y temple y revenido en tres diferentes condiciones. Los tratamientos térmicos fueron hechos en una mufla, la cual se muestra en la figura 3.7.



Figura 3.7. Mufla usada en los tratamientos térmicos.

El envejecido se realizó a 600°C en dos tiempos diferentes, las cuales fueron 30 minutos y 1 hora (figura 3.8), estas condiciones fueron escogidas debido al trabajo previo realizado en maestría, donde se observó que a mayores tiempos de envejecido a esta misma temperatura el esfuerzo máximo (UTS) tiende a disminuir por un probable crecimiento y aglomeración de precipitados.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

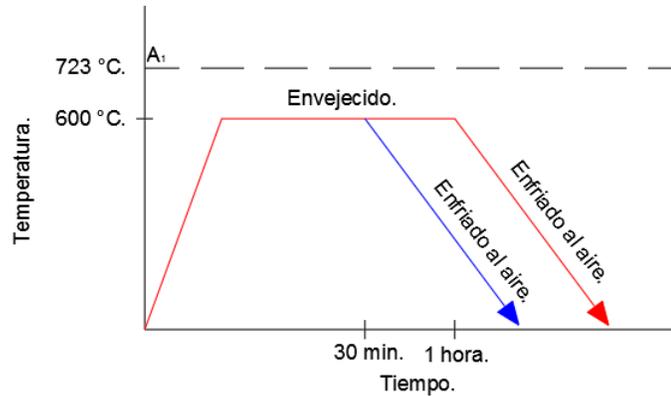


Figura 3.8. Esquema de temperatura Vs tiempo usado en el tratamiento térmico de envejecido.

El temple se realizó a tres diferentes condiciones de temperatura, las cuales fueron 730°C, 795°C y 860°C y enfriado en aceite, con un posterior revenido a 300°C durante una hora (figura 3.9). Las temperaturas de revenido fueron seleccionadas mediante el cálculo de temperaturas críticas [87].

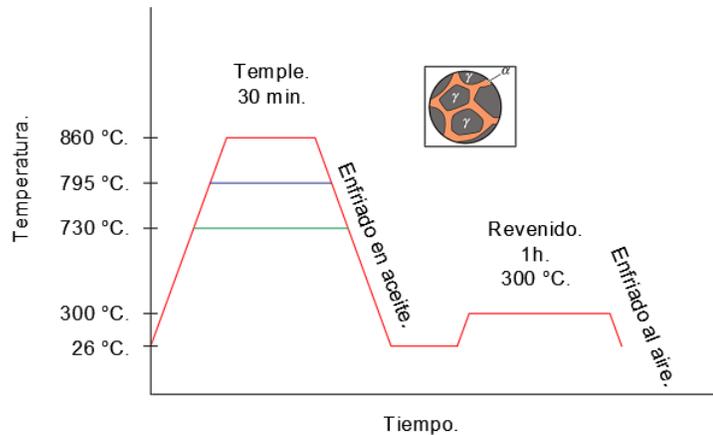


Figura 3.9. Esquema de temperatura vs tiempo usado en el tratamiento de temple y revenido.

Las temperaturas usadas para los tratamientos de temple fueron determinadas por medio de la siguiente ecuación planteada por J. Trzaska y L.A. Dobrzanski [87]:

$$A_{c1} = 739.3 - 22.8C - 6.8Mn + 18.2Si + 11.7Cr - 15Ni - 6.4Mo - 5V - 28Cu$$

$$A_{c3} = 937.3 - 224.5C^5 - 17Mn + 34Si - 14Ni + 21.6Mo + 41.8V - 20Cu$$



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

En donde se determinó la temperatura $A_{c1} = 723^{\circ}\text{C}$ y $A_{c3} = 865^{\circ}\text{C}$, con lo cual se tomaron tres temperaturas que se encontraran dentro de ese rango (730°C , 795°C y 860°C) con la finalidad de estar dentro de la temperatura de transformación de fase del acero en estudio.

Una vez realizado el tratamiento térmico se lijó la superficie de las probetas para ensayos SSRT con la finalidad de dejar totalmente expuesto el acero al medio corrosivo.

3.3 Metalografía.

Con la finalidad de caracterizar la microestructura del acero tanto de llegada como con tratamiento térmico se llevó a cabo un análisis metalográfico, para ello se pulieron muestras de 1cm x 1cm x 0.6cm tomadas de los hombros de las probetas de tensión después de realizar las pruebas, una vez que se tuvieron las piezas se pulieron hasta terminado espejo (figura 3.10) de la siguiente manera:

1. El acero se lijó progresivamente con lijas de granulometría 80, 180, 280, 400, 600, 800 y 1000.
2. Posteriormente se pulió en paño fino con la alúmina de $0.5\mu\text{m}$, y agua, hasta obtener una superficie con acabado espejo.
3. Finalmente se terminó con un ataque a la superficie preparada, con Nital al 3%, por un tiempo aproximado de 20 segundos.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Figura 3.10. Pieza pulida a espejo para análisis metalográfico.

3.4 Ensayo de tensión.

Las pruebas de tensión fueron realizadas en una máquina de tensión marca physical test solutions que se muestra en la figura 3.11.

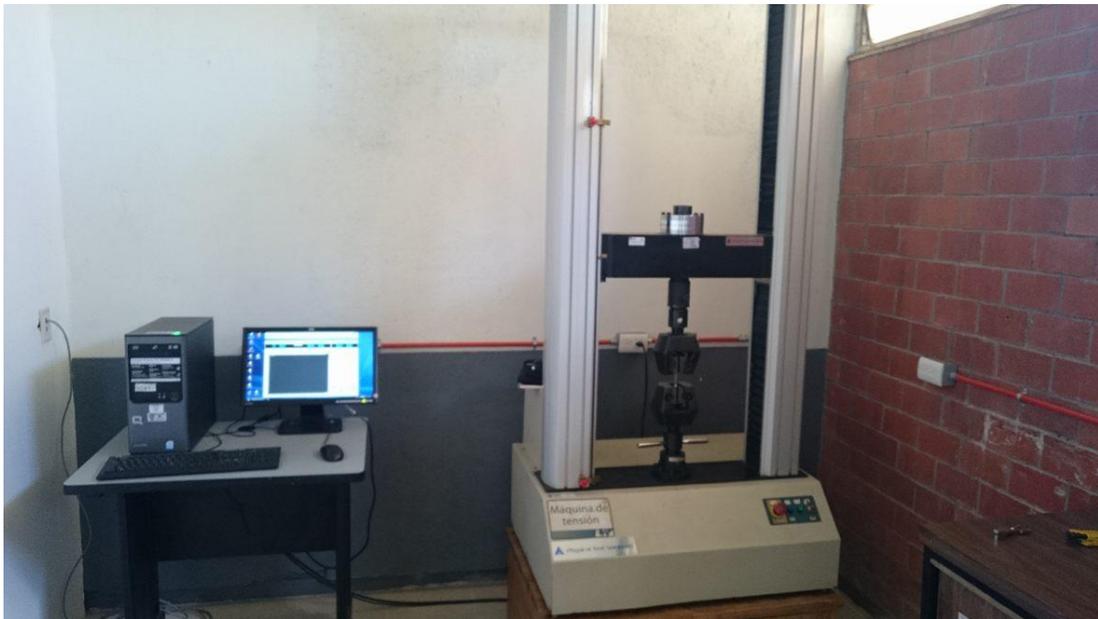


Figura 3.11. Máquina de tensión empleada en los ensayos de tensión.

Los ensayos fueron realizados a una velocidad de desplazamiento de cabezal de 1mm/min como se puede apreciar en la figura 3.12.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

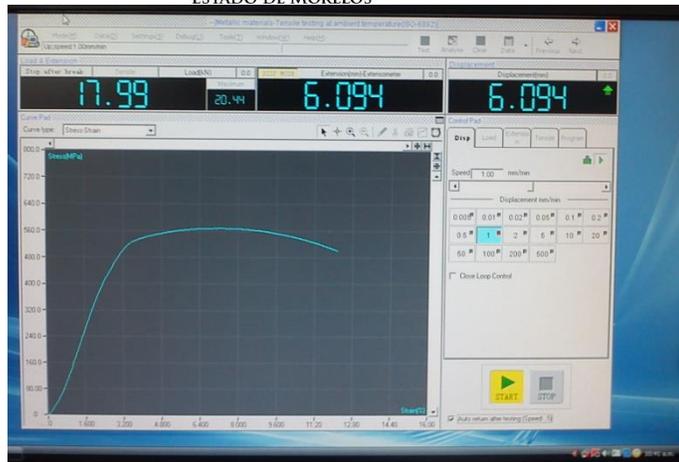


Figura 3.12. Parámetros usados durante la prueba.

Las probetas fueron montadas en las mordazas sin medio corrosivo (Figura 3.13). Se realizaron dos pruebas para cada tratamiento y dos para el acero de llegada. La velocidad de deformación fue de 1 mm/min.

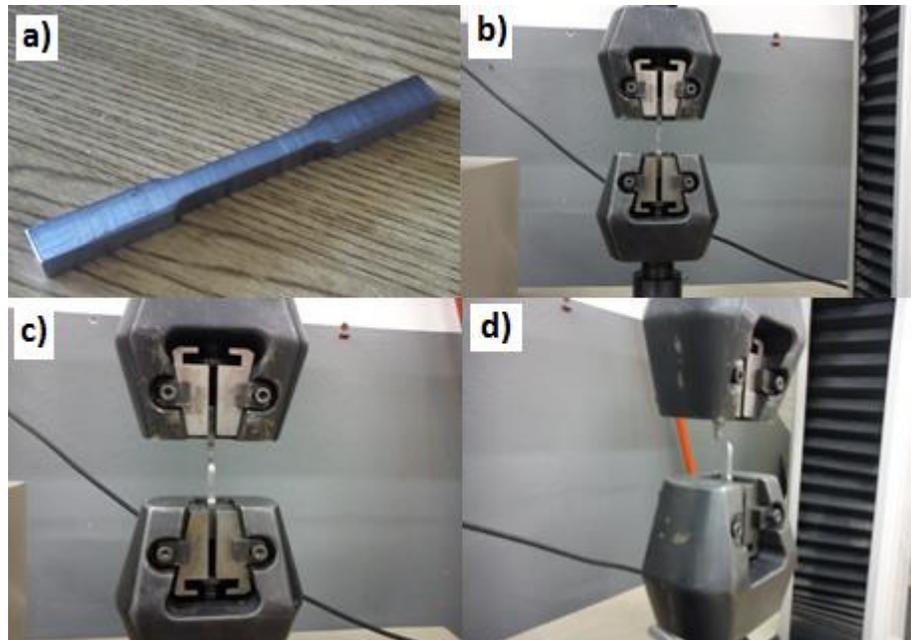


Figura 3.13. a) Probeta para ensayos de tensión b) arreglo de la probeta en las mordazas, c) y d) probeta fracturada después de la prueba.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

3.4.1 Fractografía de ensayo de tensión.

Se realizaron análisis de fractografía a las muestras ensayadas de tensión, con la finalidad de determinar el comportamiento del acero con los diferentes tratamientos térmicos. Para esto se cortaron las puntas de las probetas fracturadas a 1 cm de la fractura (figura 3.14) y se analizaron en el equipo FESEM (Field Emission scanning electron microscope).



Figura 3.14. Zona de corte de la probeta fracturada.

3.5 Ensayo de dilatometría.

Durante el doctorado se realizó una estancia de investigación en el tecnológico de Morelia, en el cual se realizaron pruebas de dilatometría al acero para conocer su comportamiento ante los tratamientos térmicos. Para esto se maquinaron 6 probetas cilíndricas (las medidas se especifican en la figura 3.15).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

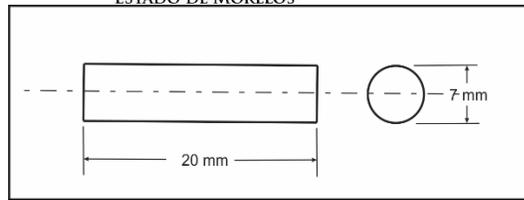


Figura 3.15. Probeta para ensayos de dilatación.

Las probetas fueron pulidas hasta acabado espejo en las dos caras superior e inferior, para disminuir el error por rugosidad en la prueba (figura 3.16).



Figura 3.16. Probeta pulida para ensayo de dilatación.

Los parámetros del ensayo fueron: para el envejecido se tomó 200°C durante 5 horas, 400°C durante 5 horas, 600°C durante 5 horas y para el temple fueron 0-1150°C con una velocidad de calentamiento de 25°C/min, 0-1150°C con una velocidad de calentamiento de 35°C/min y 0-1150°C con una velocidad de calentamiento de 45°C/min. Los ensayos fueron realizados en ambiente inerte mediante la adición de argón grado industrial dentro de la cámara de calentamiento del dilatómetro.

Las pruebas fueron realizadas en un dilatómetro marca Linseis modelo L75 Platinum series como se puede apreciar en la figura 3.17.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

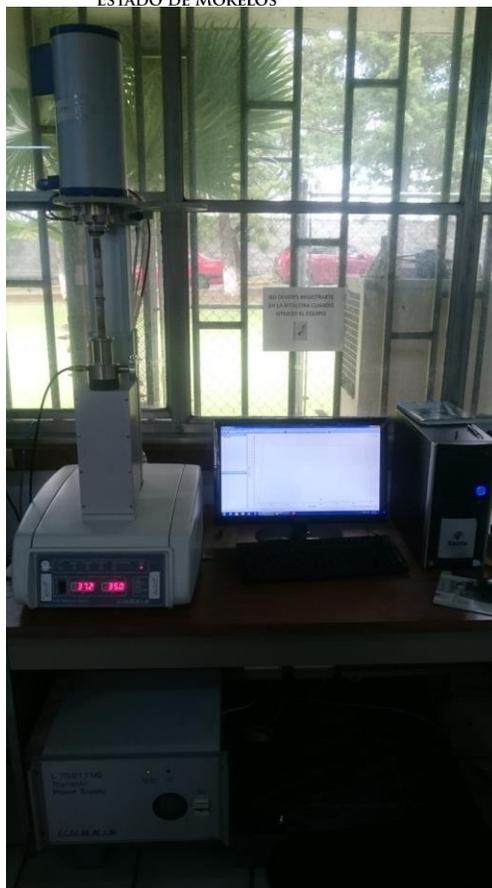


Figura 3.17. Dilatómetro Linseis L75.

3.6 Ensayo de polarización potenciodinámica.

Se realizaron curvas de polarización potenciodinámica, las cuales consistieron en pruebas a 60 mV/min en el acero de llegada en etanol con diferentes concentraciones de H₂O y NaCl (1% H₂O 10 mg/l NaCl, 1% H₂O 32 mg/l NaCl, 3% H₂O 10 mg/l NaCl, 3% H₂O 32 mg/l NaCl, 5% H₂O 10 mg/l NaCl, 5% H₂O 32 mg/l NaCl), prueba a 60 mV/min en el acero de llegada en gasohol E-50, pruebas a 6 mV/min en el acero de llegada en etanol con diferentes concentraciones de H₂O y NaCl (tabla 3.2), pruebas a 6 mV/min en el acero con dos tratamientos de envejecido (30 minutos y 1 hora) en etanol con 1% H₂O 10 mg/l NaCl y pruebas a 60 mV/min en el acero con 5 tratamientos térmicos (dos envejecidos a 30 minutos y 1 hora, 3 temple a 730°C, 795°C y



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

860°C con revenido a 300°C por 1 hora) en dos medios (etanol con 1% H₂O
10 mg/l NaCl y gasohol E-50).

Tabla 3.2 Diferentes concentraciones de H₂O y NaCl en etanol.

Medio	H ₂ O (%)	NaCl (mg/l)
Etanol 1	1	10
Etanol 2	1	32
Etanol 3	3	10
Etanol 4	3	32
Etanol 5	5	10
Etanol 6	5	32

Para los ensayos se montó una celda electroquímica (Figura 3.18), la cual consta del medio corrosivo, en este caso etanol (con diferentes concentraciones de H₂O y NaCl) y gasohol E-50, un electrodo de referencia de calomel, un electrodo auxiliar de grafito y el electrodo de trabajo fabricado con el acero X-70 encapsulado en resina epoxica. Los parámetros de las pruebas (figura 3.19) fueron: rango de potencial de -1000 a 1000 mV con una velocidad de barrido de 60 mV/min y 6 mV/min.

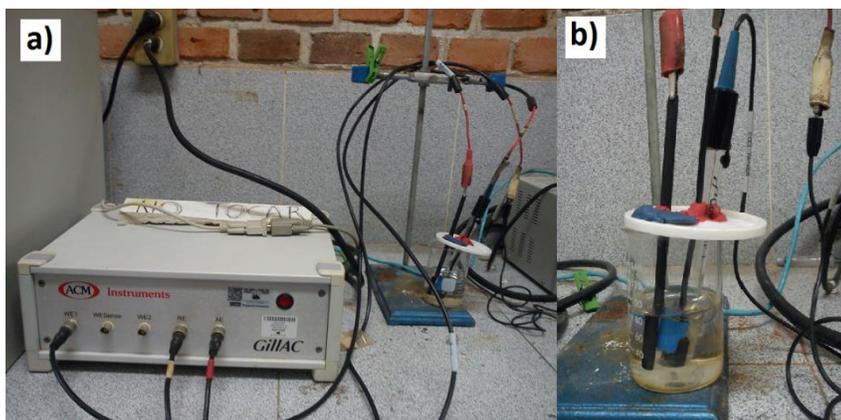


Figura 3.18. a) Arreglo para prueba electroquímica, b) celda electroquímica.

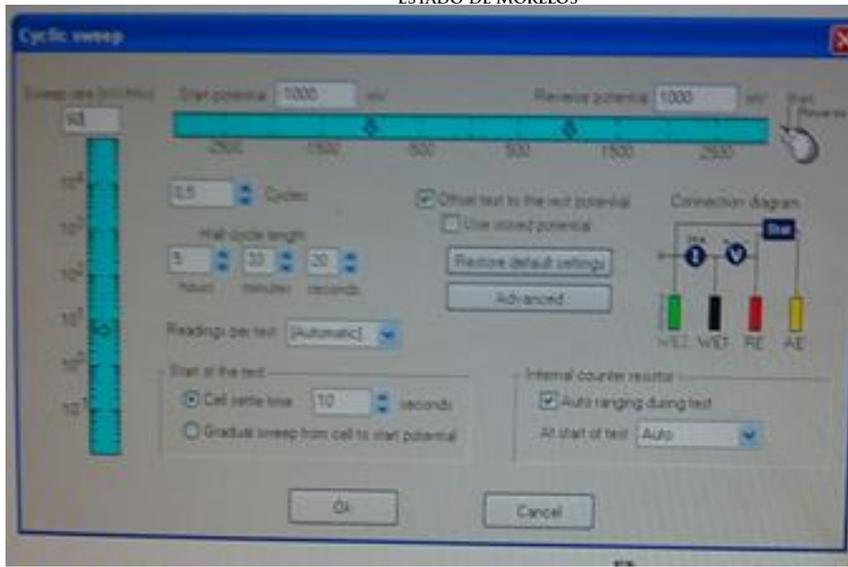


Figura 3.19. Parámetros de la prueba electroquímica.

El quipo usado en los ensayos de polarización fue un potenciostato GillAC de la marca ACM Instruments.

3.7 Ensayos a deformación lenta (SSRT).

Los ensayos SSRT (slow strain rate test) fueron realizados en diferentes condiciones con una velocidad de desplazamiento de 1.36×10^{-6} , las cuales se enumeran a continuación: en el acero de llegada en etanol (figura 3.20) con diferentes concentraciones de H_2O y NaCl (tabla 3.2) y en gasohol E-50, en el acero con 5 tratamientos térmicos (dos envejecidos a 30 minutos y 1 hora, 3 temple a $730^\circ C$, $795^\circ C$ y $860^\circ C$ con revenido a $300^\circ C$ por 1 hora) en dos medios (etanol con 1% H_2O 32 mg/l NaCl y gasohol E-50), y una prueba al aire como medio de comparación.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Figura 3.20. Etanol de maíz usado en las pruebas SSRT.

En la tabla 3.2 se presentan las cantidades de los aditivos usados en la preparación del etanol, donde permanecieron constantes los valores correspondientes al metanol y al ácido acético. Con la finalidad de determinar si el aumento en el contenido de H_2O y de $NaCl$ aumenta la severidad del SCC se variaron las cantidades de estos, en el caso del H_2O del 1% al 5% en porcentaje de volumen y para el $NaCl$ de 10 mg/l a 32 mg/l.

Tabla 3.3. Cantidades de aditivos usados en el etanol.

Etanol	Agua	Metanol	Cloruros	Ácido acético
921 ml	10 ml	5 ml	0.01 g NaCl	0.007 g
921 ml	10 ml	5 ml	0.032 g NaCl	0.007 g
921 ml	30 ml	5 ml	0.01 g NaCl	0.007 g
921 ml	30 ml	5 ml	0.032 g NaCl	0.007 g
921 ml	50 ml	5 ml	0.01 g NaCl	0.007 g
921 ml	50 ml	5 ml	0.032 g NaCl	0.007 g

En la tabla 3.3 se presentan las cantidades usadas de gasolina y etanol carburante para la preparación del gasohol E-50.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Tabla 3.4. Porcentajes usados en el Gasohol para pruebas.

Gasohol	SFGE	Gasolina (92 octanos)
E-50	500 ml	500 ml

Las probetas SSRT fueron montadas dentro de una celda para la contención del medio corrosivo, la cual está fabricada en Nylamid y se presenta en la figura 3.21.

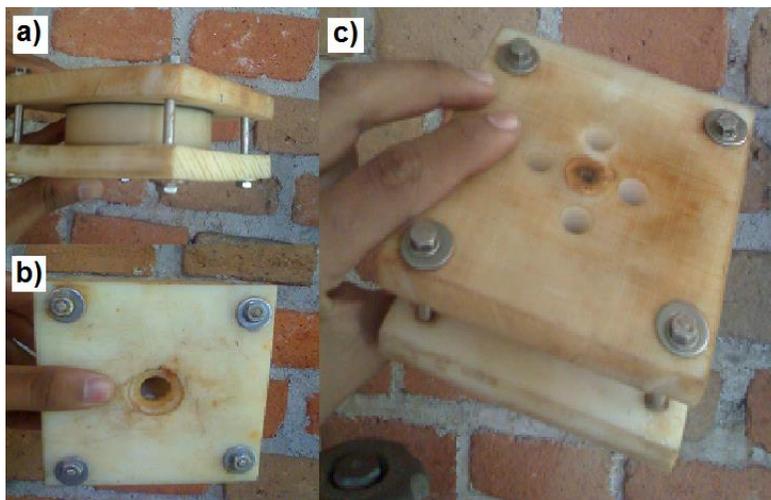


Figura. 3.21. (a) Celda armada que consta de dos tapas y un contenedor circular. (b) Vista inferior de la celda. (c) Vista superior de la celda.

La probeta (Figura 3.22 a) se montó dentro de la celda y se selló con silicón para evitar fugas del medio (Figura 3.22 b) para después colocar las mordazas (Figura 3.22 c) las cuales se sujetarían a la máquina de tensión (Figura 3.22 d).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

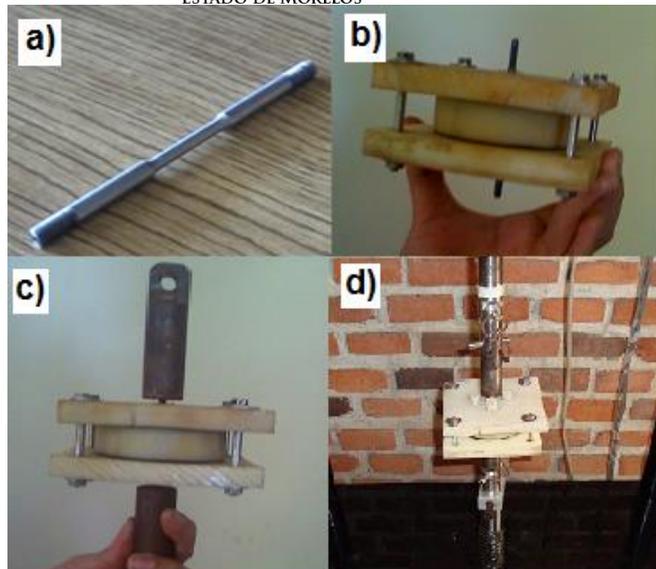


Figura 3.22. a) Probeta de tensión usada para las pruebas SSRT. b) Celda armada con la probeta. c) Mordazas colocadas. d) Arreglo final.

Una vez armada la celda con las mordazas se montó en la máquina de tensión (Figura 3.22 d)). Posteriormente se llenó la celda con el etanol o gasohol correspondiente y se calibró a 5 volts por medio de un multímetro digital, debido a que ese voltaje corresponde a una velocidad de desplazamiento de la máquina de $1.36 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, velocidad de deformación tomada de norma ASTM G 129-00 para las pruebas SSRT [88].

En total se realizaron 12 pruebas, una prueba sin gasohol y sin tratamiento térmico como blanco, 5 pruebas en gasohol E-10 y 5 pruebas en el gasohol E-85, con tratamientos de 4, 6, 8 y 12 horas, así como sin tratamiento, correspondientes para ambos medios.

3.7.1 Fractografía de ensayo SSRT.

Para realizar la fractografía de las probetas sometidas a la prueba SSRT, se cortaron las puntas de las probetas (figura 3.23) a un largo de 7mm, esto para montarlas en el microscopio electrónico de barrido (SEM), antes de ser



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

observadas las puntas se pasaron por un limpiador ultrasónico para quitar la mayor parte de la suciedad de la superficie fracturada y que se pueda obtener una imagen clara de éstas. Se tomaron varias imágenes de las fracturas a diferentes aumentos que van desde 30X hasta 1000X, y se eligieron sólo las de mejor calidad y más representativas.



Figura 3.23. Probeta fracturada después del ensayo SSRT.

3.8 Fluorescencia de rayos X.

Se realizaron ensayos de fluorescencia de rayos X al acero, para lo cual se colocaron piezas dentro de contenedores con etanol en diferentes concentraciones de H_2O y $NaCl$ (tabla 3.2) y se dejaron por un periodo de 15 días para permitir la formación del óxido (figura 3.24). Una vez obtenido el óxido para cada condición se procedió a analizarlo en un espectrómetro de fluorescencia de rayos X por longitud de onda dispersiva, marca BRUKER, modelo S8 TIGER de 1KW.



Figura 3.24. Muestra de óxido para fluorescencia de rayos X.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CAPÍTULO 4.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.



Capítulo 4. Resultados y discusión.

En el presente capítulo se discuten los resultados obtenidos en el proyecto de doctorado, concernientes al comportamiento de un acero microaleado X-70 empleado en la fabricación de tuberías con diferentes tratamientos térmicos ante el agrietamiento por corrosión bajo tensión (SCC “stress corrosion cracking”) en medios etanólicos de maíz, así como el comportamiento mecánico y electroquímico.

Los tratamientos térmicos se realizaron con la finalidad de aumentar las propiedades mecánicas del acero estudiado, sin disminuir la resistencia del mismo al fenómeno de SCC en etanol de maíz.

4.1 Resultados de metalografía.

En la figura 4.1 se muestran las piezas pulidas a espejo que fueron usadas para la metalografía del acero API X-70 con diferentes condiciones de tratamiento térmico.

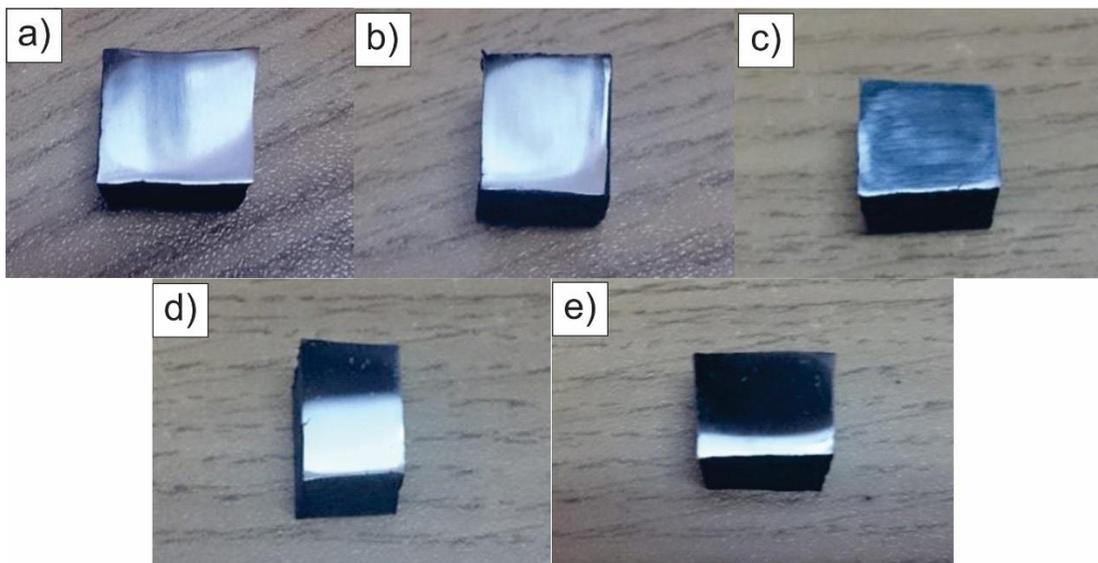


Figura 4.1. Muestras pulidas para metalografía. a) Temple a 730°C, b) temple a 795°C, c) temple a 860°C, d) envejecido de 30 minutos y e) envejecido de 1 hora.



4.1.1 Metalografía del acero de llegada.

La figura 4.2 muestra la microestructura en sentido longitudinal del acero de llegada, donde se aprecia una matriz de ferrita acicular con presencia de fases secundarias de bainita superior [89], con granos alargados debido a la laminación controlada del acero API de bajo carbono. Esto es consistente con reportes anteriores [90] [91] en donde metalografías del acero API. X-70 para uso en tuberías de transporte de hidrocarburos, muestran microestructuras de tipo bainíticas, debido al proceso de fabricación de laminado en caliente.

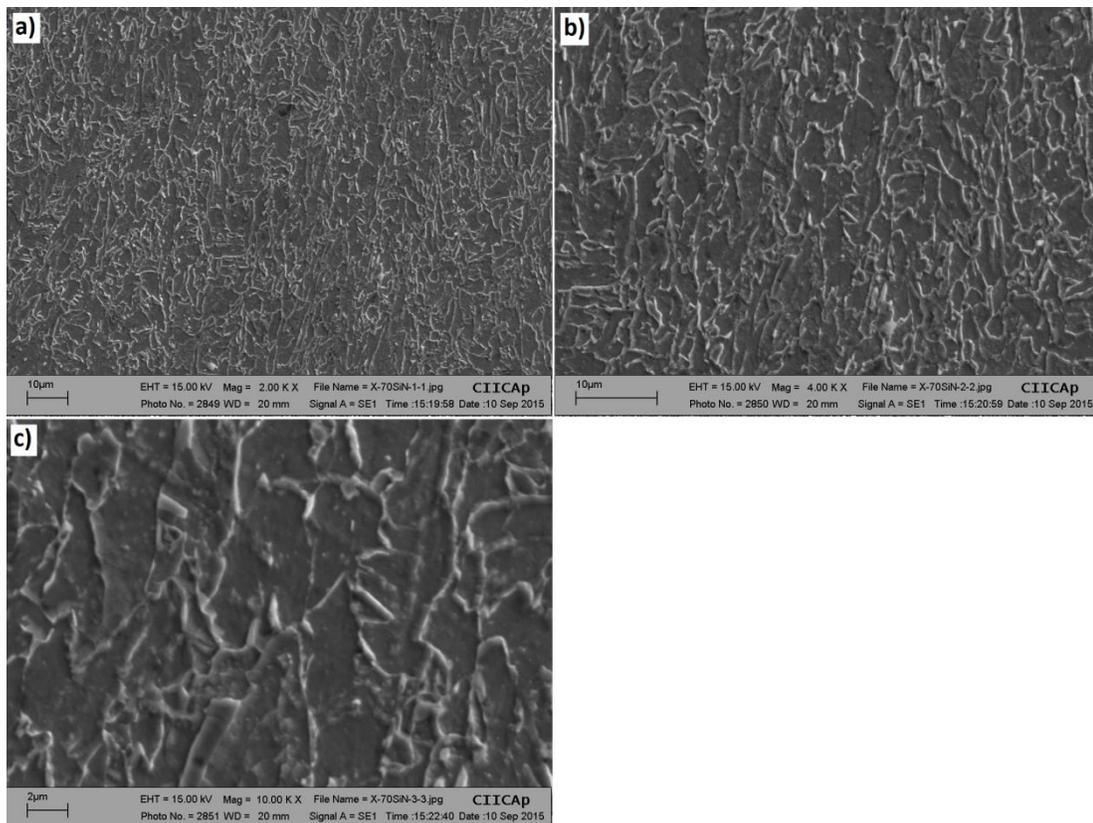


Figura 4.2. Micrografías del acero API X-70 en condición de llegada con aumentos de, a) 2000x, b) 4000x y c) 10000x.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

El tamaño de grano se determinó mediante el procedimiento de intercepción lineal, correspondiente a la norma ASTM E-112, medida sobre diagonales trazadas en micrografías obtenidas a 4000x (Figura 4.2 b) (procedimiento de intercepción lineal de la norma ASTM E-112) [92], obteniéndose de este modo un tamaño de grano bainítico medio de 2.8 μ m.

4.1.2 Metalografía del acero con tratamiento de envejecido de 30 minutos.

La figura 4.3 muestra la micrografía correspondiente al acero con tratamiento térmico de envejecido de 30 minutos, donde se observa la misma morfología que el acero de llegada, siendo esta una matriz de ferrita acicular con presencia de fases secundarias de bainita superior [89], con granos alargados. Se determinó de igual manera el tamaño de grano por la misma metodología (procedimiento de intercepción lineal de la norma ASTM E-112) lo que arrojó un tamaño medio de grano de 3.5 μ m [92].

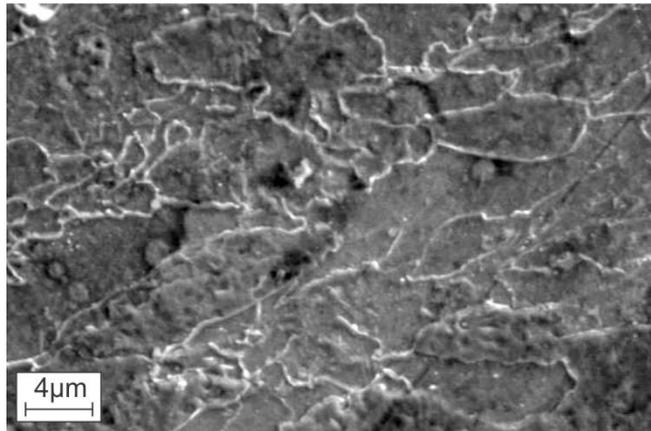


Figura 4.3 Micrografía del acero X-70 con envejecido de 30 minutos.

4.1.3 Metalografía del acero con tratamiento de envejecido de 1 hora.

En la figura 4.4 se presenta la micrografía correspondiente al acero X-70 con 1 hora de tratamiento térmico, en donde de igual manera que en el tratamiento de envejecido de 30 minutos, no se observa un cambio aparente en la



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

morfología microestructural, permaneciendo como una matriz de ferrita acicular con presencia de fases secundarias de bainita superior [89], con granos alargados. Esto concuerda con el tipo de tratamiento térmico, que se encuentra diseñado para mejorar las propiedades mecánicas sin modificar la estructura cristalina mediante la modificación de la morfología y cantidad de precipitados presentes en la matriz. Se calculó el tamaño de grano por la misma metodología (procedimiento de intercepción lineal de la norma ASTM E-112) lo que arrojó un tamaño medio de grano de $4.8 \mu\text{m}$ [92].

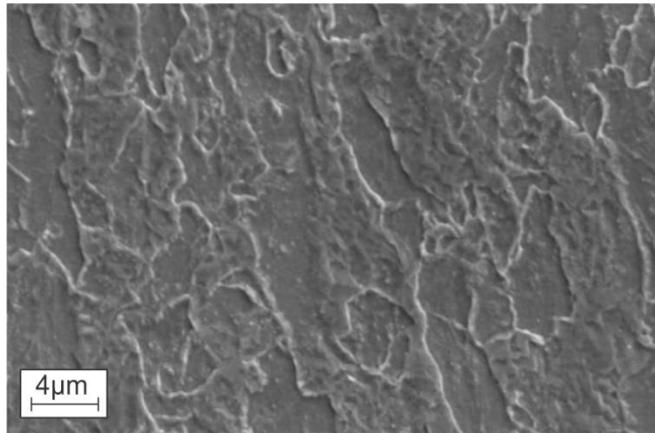


Figura 4.4 Micrografía del acero X-70 con envejecido de 1 hora.

4.1.4 Metalografía del acero con tratamiento de temple y revenido a 730°C .

Se presenta la micrografía de la condición de temple a 730°C enfriado en aceite y revenido a 300°C por 30 minutos en la figura 4.5, donde se aprecia que no existió un cambio significativo en la morfología del grano con respecto al de llegada, aunque se aprecia un aumento en el tamaño del grano. El tamaño medio calculado para el grano bainítico en esta condición fue de $5.2 \mu\text{m}$ [92] (procedimiento de intercepción lineal de la norma ASTM E-112). Es sabido que al aumentar el tamaño de grano tiende a disminuir la resistencia del material (disminución en el esfuerzo último a la tensión (UTS)) ya que se



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

disminuye la cantidad de fronteras de grano y por lo tanto disminuye la cantidad de obstáculos para el deslizamiento de dislocaciones [93].

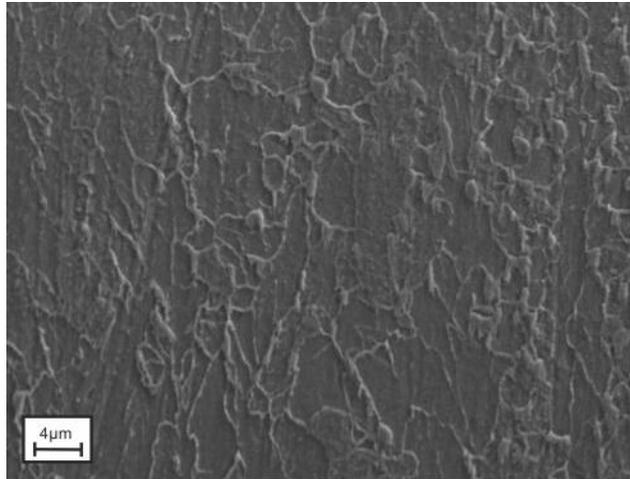


Figura 4.5 Micrografía del acero X-70 con tratamiento de temple en aceite a 730°C y revenido a 300°C por 30 minutos.

4.1.5 Metalografía del acero con tratamiento de temple y revenido a 795°C.

La micrografía correspondiente a la condición del acero X-70 con tratamiento térmico de temple en aceite a 795°C y revenido a 300°C durante 30 minutos se presenta en la figura 4.6, donde se aprecia la misma morfología recurrente de matriz ferrítica acicular con presencia de fases secundarias de bainita superior [89]. El grano cambió de ser alargado a presentar una forma más equiaxiada, y de igual manera que el tratamiento de temple y revenido presentado en la sección 4.1.4, se observa un ligero aumento en el tamaño de grano con respecto a la condición de llegada, siendo este de 4.5µm [92] (procedimiento de intercepción lineal de la norma ASTM E-112), aunque ligeramente menor que el del tratamiento a 730 °C, lo que conlleva a presentar menor resistencia (UTS) que el acero de llegada pero ligeramente mayor que el acero con tratamiento de 730°C.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

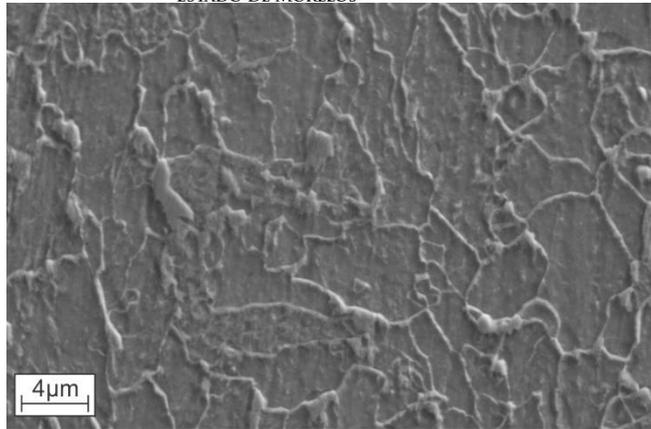


Figura 4.6 Micrografía del acero X-70 con tratamiento de temple en aceite a 795°C y revenido a 300°C por 30 minutos.

4.1.6 Metalografía del acero con tratamiento de temple y revenido a 860°C.

La condición de tratamiento térmico de temple en aceite a 860°C y revenido a 300°C durante 30 minutos (figura 4.7) presentó ligeros cambios en la morfología del grano, siendo estos de forma menos alargada (más equiaxiales), aunque permanece como matriz ferrítica acicular con fases secundarias bainíticas. Se observa un ligero aumento en el tamaño de grano, siendo este de 4.8 μm [92] (procedimiento de intercepción lineal de la norma ASTM E-112), lo que conllevaría a presentar una disminución en el esfuerzo último a la tensión (UTS) del material con respecto al acero de llegada.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

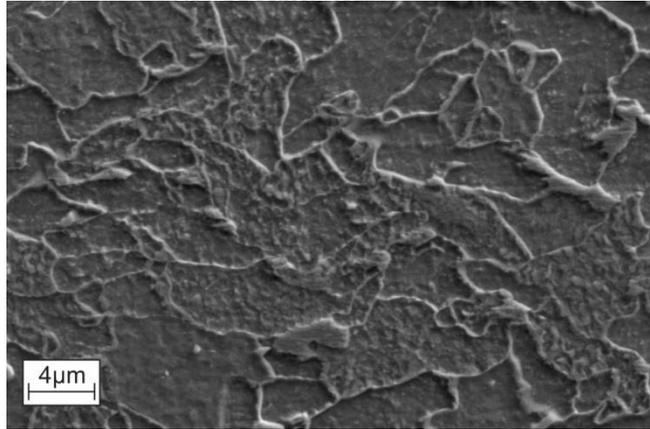


Figura 4.7 Micrografía del acero X-70 con tratamiento de temple en aceite a 860°C y revenido a 300°C por 30 minutos.

4.2 Resultados de ensayos de tensión.

Para determinar los valores de las propiedades mecánicas del acero API X-70 se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad \text{Ecuación 4.2}$$

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{Ecuación 4.3}$$

En la figura 4.8 se muestra la máquina de tensión con la probeta montada, así como una de las probetas después del ensayo de tensión.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

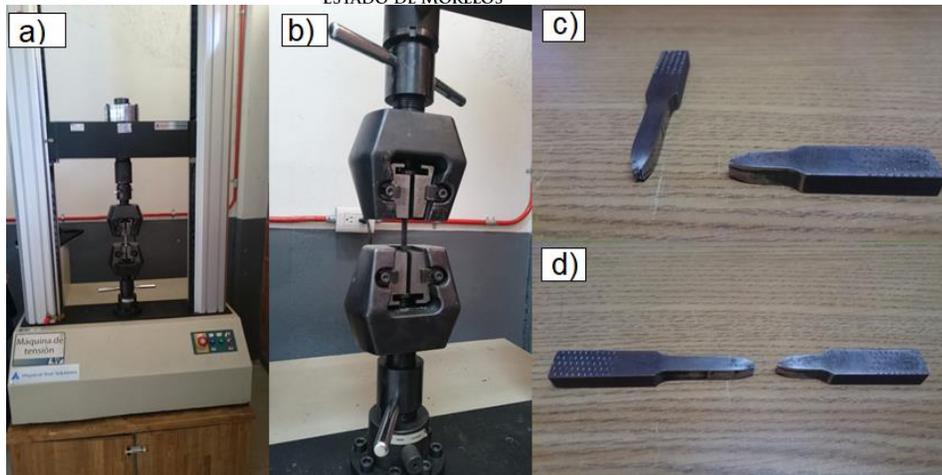


Figura 4.8 a) Máquina de tensión, b) Probeta de tensión montada, c) Vista frontal de la probeta fracturada, d) Vista lateral de la probeta fracturada.

En la tabla 4.1 se presentan los resultados de las pruebas de tensión correspondientes al acero API X-70 de llegada, así como con los diferentes tratamientos térmicos (Envejecido 30 minutos y 1 hora, y temple y revenido a 730°C, 795°C, 860°C). Se puede observar que en las condiciones de envejecido se presentó un aumento en la resistencia del acero y en su porcentaje de elongación. El valor más elevado en el UTS (esfuerzo último a la tensión) se presentó en la condición de tratamiento de envejecido a 600°C durante una hora, siendo este de 654 MPa (94 Ksi). En cuanto a los tratamientos de temple y revenido se observó una disminución en la resistencia con respecto al acero de llegada, siendo los tratamientos de 730°C y 860°C los que presentaron el menor valor (ambos con un UTS de 500MPa) Con respecto al límite elástico la condición con el esfuerzo de fluencia mayor fue de igual manera la de envejecido a 600°C durante una hora, con un valor de 600 MPa (87Ksi). Los tratamientos también tuvieron el efecto de aumentar el porcentaje de elongación del acero, contrario a lo esperado en un tratamiento térmico en acero, el cual tiende a hacerse más duro, por ende disminuir su elongación. En la figura 4.9 se presenta una comparación entre los valores de elongación para los diferentes tratamientos



térmicos aplicados al acero en estudio. El valor más alto de elongación que se obtuvo fue de 26%, correspondiente a los tratamientos de temple y revenido a 730°C y 860°C.

Tabla 4.1 Resumen de las propiedades mecánicas del acero API X-70 con diferentes tratamientos mecánicos.

Acero X-70				
	σ_y MPa (Ksi)	UTS MPa (Ksi)	σ_s MPa	ϵ (%)
De llegada	541 (78)	573 (83)	257	16
Env. 30 min.	543 (78)	595 (86)	215	21
Env. 1h	600 (87)	654 (94)	247	22
T.T. 730	370 (53)	500 (72)	200	26
T.T. 795	403 (58)	516 (74)	102	25
T.T. 860	370 (53)	500 (72)	200	26

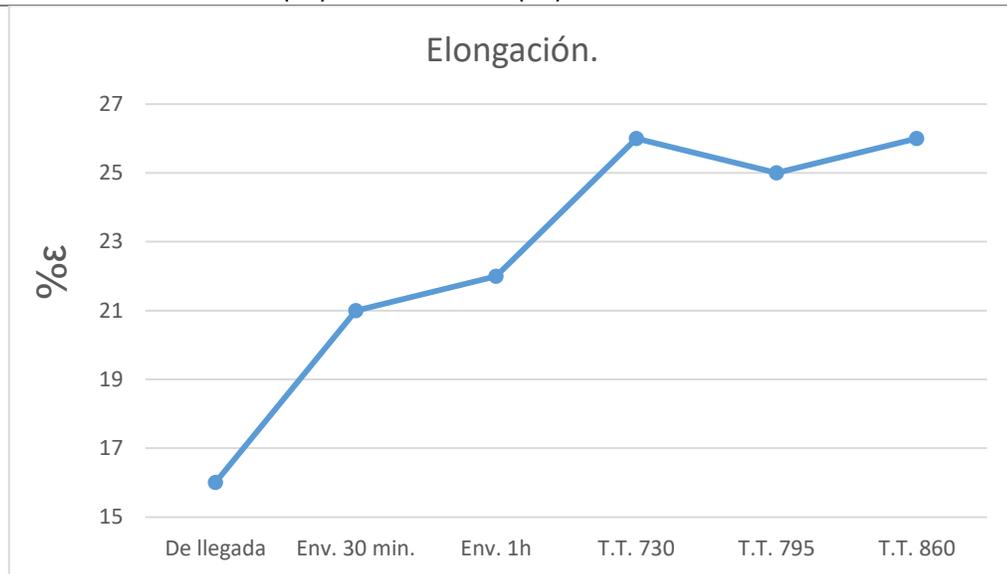


Figura 4.9 Comparación entre los límites elásticos de los diferentes tratamientos térmico.

El aumento en el límite elástico se encuentra relacionado con la relajación de esfuerzos, producto del revenido en el caso del temple y al envejecido en el caso de los otros dos tratamientos, ya que el envejecido es teóricamente igual a un revenido [94], con la diferencia de que este está dirigido a incrementar o modificar la morfología de los precipitados en la matriz del acero. Los tratamientos de envejecido no tuvieron cambios en su morfología microestructural, como se puede observar en el capítulo 4.1, y su aumento



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

de UTS, así como el aumento en su límite elástico, corresponden a un típico comportamiento de envejecido [95].

En la figura 4.10 se puede observar la comparativa entre los tratamientos de envejecido a 30 minutos y una hora contra el acero de llegada, donde se puede observar el aumento del esfuerzo así como el aumento de la deformación, lo cual se encuentra asociado a un aumento en la cantidad de los precipitados, así como también podría tener contribución por una mejor distribución de los precipitados previamente presentes, puesto que el tratamiento térmico también tiene la propiedad de causar movimiento de los precipitados, así como también un cambio en su morfología y tamaño, los cuales también podrían tener contribución con el aumento en la resistencia mecánica de este acero [96].

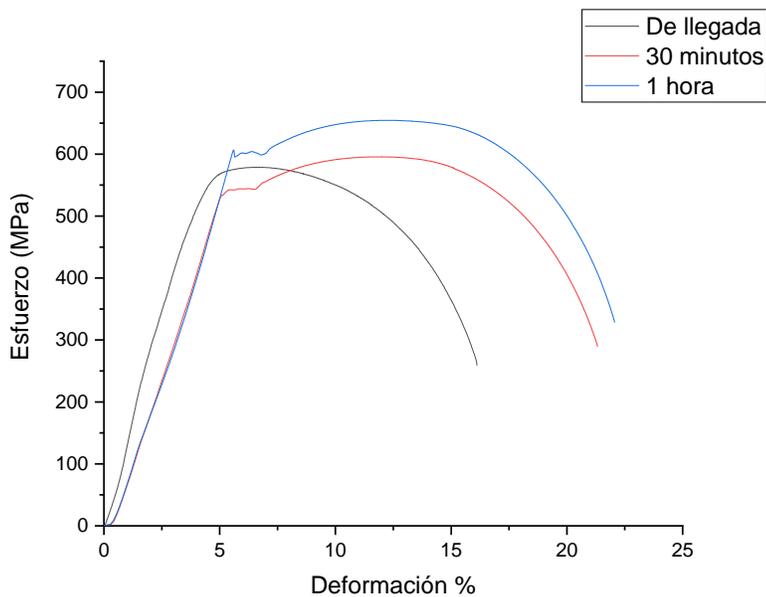


Figura 4.10 Diagrama esfuerzo-deformación correspondiente a los tratamientos térmicos de envejecido a 30 minutos y una hora en comparación con el de llegada.

En la figura 4.11 se presenta la comparativa entre los tratamientos de temple y revenido y el acero de llegada. Se aprecia claramente la disminución de la resistencia mecánica del acero, producto del tratamiento térmico, y también se



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

observa el aumento en la elongación de los tres tratamientos térmico (temple a 730°C, 796°C y 860°C todos con un revenido a 300°C durante 1 hora)

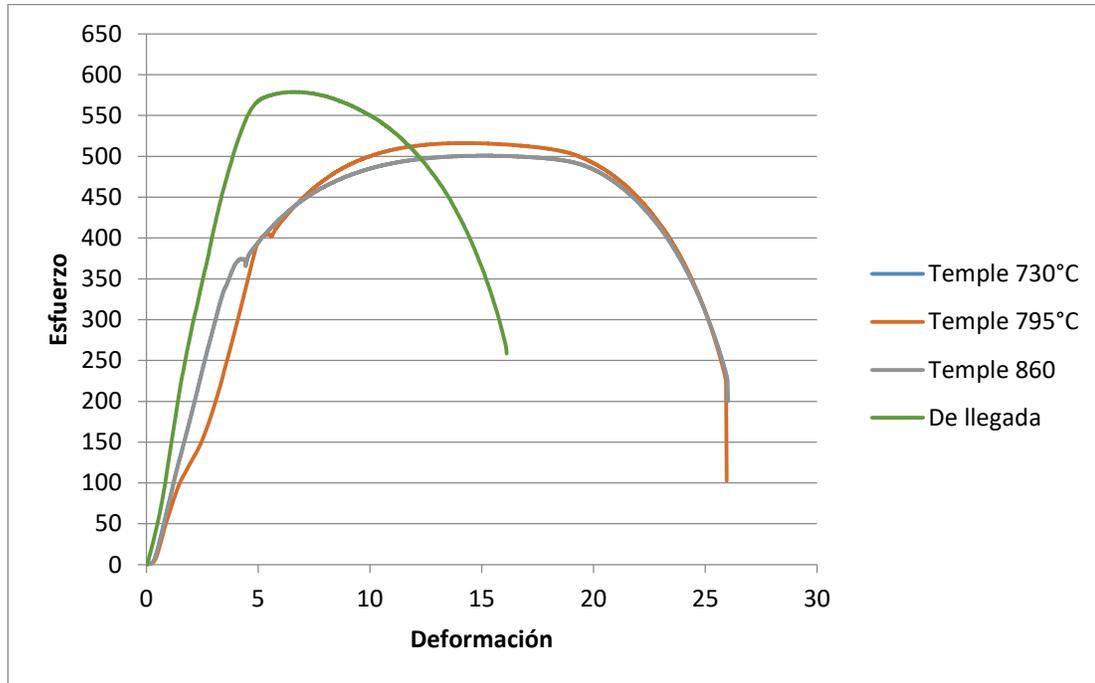


Figura 4.11 Diagrama esfuerzo-deformación correspondiente a los tratamientos de temple y revenido.

En la figura 4.12 y 4.13 podemos ver una comparativa del comportamiento del esfuerzo de fluencia y el esfuerzo ultimo a la tensión (UTS) con respecto al tratamiento térmico, donde se puede observar el comportamiento descrito anteriormente. Es muy claro que en ambos casos (esfuerzo de fluencia y UTS) se muestra una tendencia de aumento de resistencia para los dos tratamientos térmicos de envejecido, incrementando conforme se aumenta el tiempo de tratamiento, siendo el tratamiento de envejecido a 1h el mejor, y por otro lado disminuye drásticamente la resistencia para los tratamientos de temple y revenido en todas las condiciones de temperatura.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

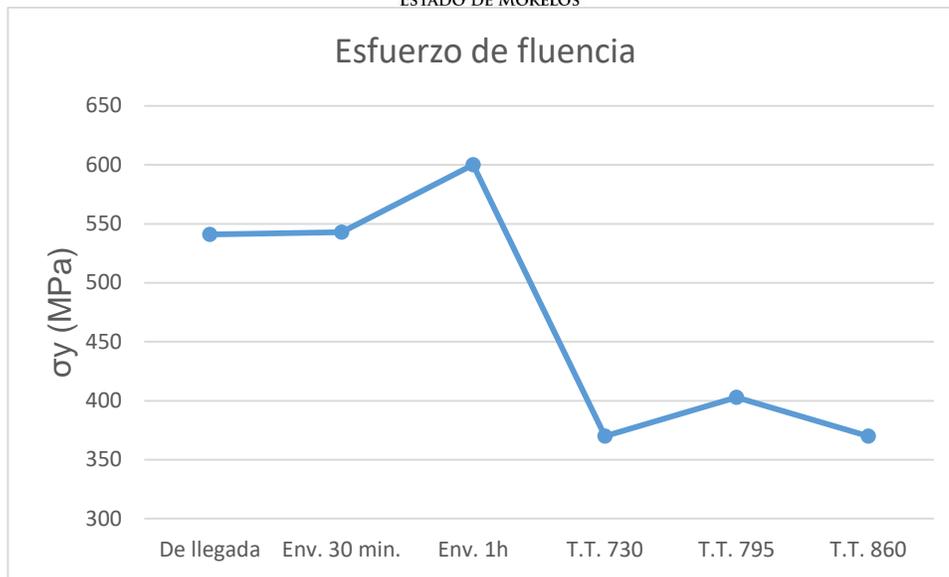


Figura 4.12 Comparativa de los esfuerzos de fluencia entre los diferentes tratamientos térmicos y el acero de llegada.

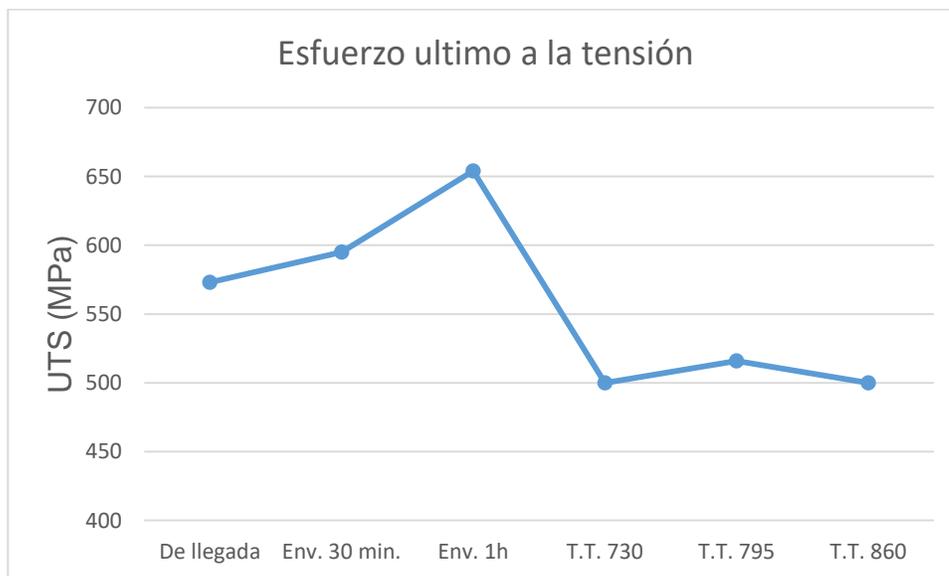


Figura 4.13 Comparativa del esfuerzo ultimo entre los diferentes tratamientos térmicos y el acero de llegada.

En la tabla 4.2 y la figura 4.14 se presenta la reducción de área correspondiente a los diferentes tratamientos térmicos, donde se observa una muy clara tenencia a presentar un comportamiento de tipo dúctil, característico de un porcentaje grande de reducción, el cual concuerda con los resultados



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

de elongación presentados anteriormente en esta sección. Todos los casos se encontraron entre el 84% y el 88% de reducción de área, lo cual es un porcentaje muy elevado, claro indicio de su comportamiento de tipo dúctil.

Tabla 4.2 % de reducción de área correspondiente a las diferentes condiciones de tratamiento térmico.

	área inicial (mm)	área final (mm)	% de reducción de área
De llegada	36	4.78	86.7
Envejecido 30 min.	36	5.4	85
Envejecido 1h	36	5.61	84.4
T.T. 730	36	5.1	85.8
T.T. 795	36	4.21	88.3
T.T. 860	36	4.78	86.7

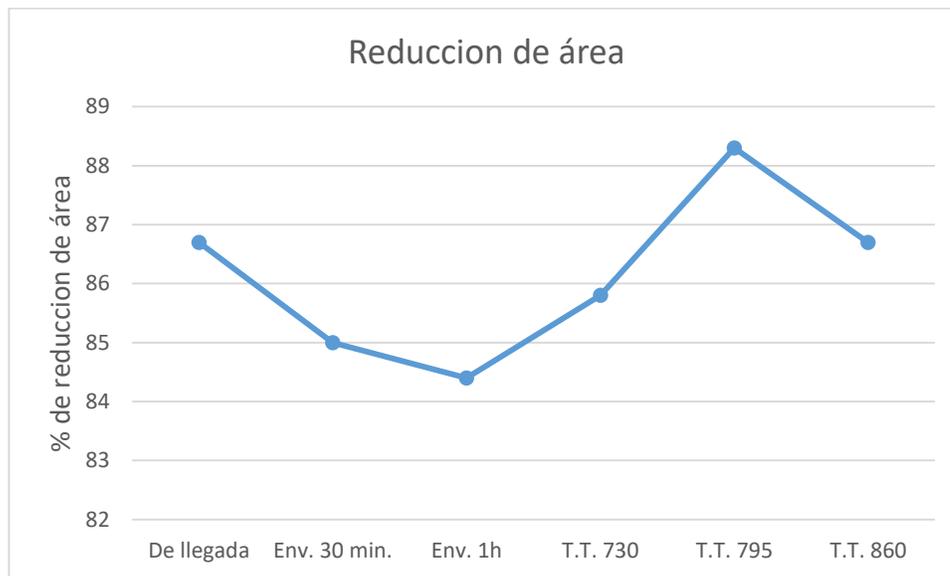


Figura 4.14 Comparativa de reducción de área entre los diferentes tratamientos térmicos.



4.2.1 Resultados de fractografía de ensayos de tensión.

Se realizó un análisis de la fractura de las probetas de tensión para determinar el mecanismo de fractura en la condición de llegada, así como en las diferentes condiciones de tratamiento térmico. En la figura 4.15 se presentan las probetas con los tratamientos térmicos aplicados al acero, donde se puede observar la formación del cuello debido al comportamiento dúctil del acero en todas las condiciones de tratamiento térmico, lo cual reafirma los resultados de % de reducción de área presentados en la sección anterior, con lo cual se determinó que el acero en todas las condiciones se comportó de manera dúctil. Se aprecia en el centro de la fractura de forma transversal una fisura causada por los tratamientos térmicos, la cual se observa solo en los dos envejecidos y en menor medida en el tratamiento de temple y revenido a 730°C esta fisura se presenta con mayor severidad al aumentar el tiempo de estadía del tratamiento térmico, pero se ve disminuida al aumentar la temperatura de tratamiento, siendo mucho más notoria por debajo de la temperatura de cambio de fase.

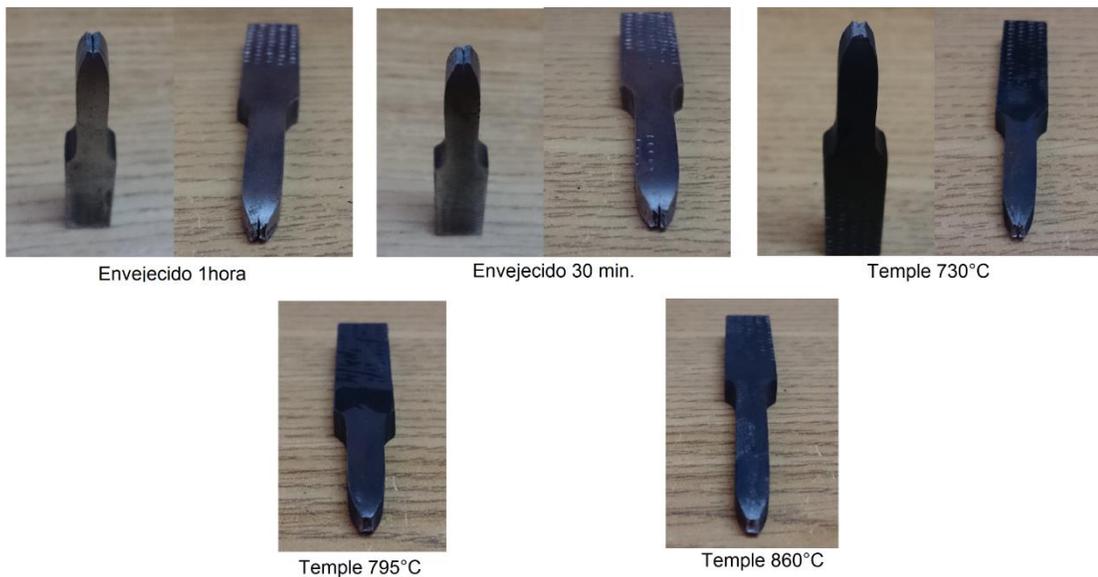


Figura 4.15 Probetas fracturadas en las diferentes condiciones de tratamiento térmico.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

A continuación se presentan las imágenes de SEM, donde se observa la zona de fractura de las probetas (figura 4.16). Se puede apreciar con mayor detalle la fractura transversal de los tratamientos térmicos de envejecido en las dos condiciones de tiempo, así como el temple y revenido a 730°C, así como la zona de estricción en todas las probetas.

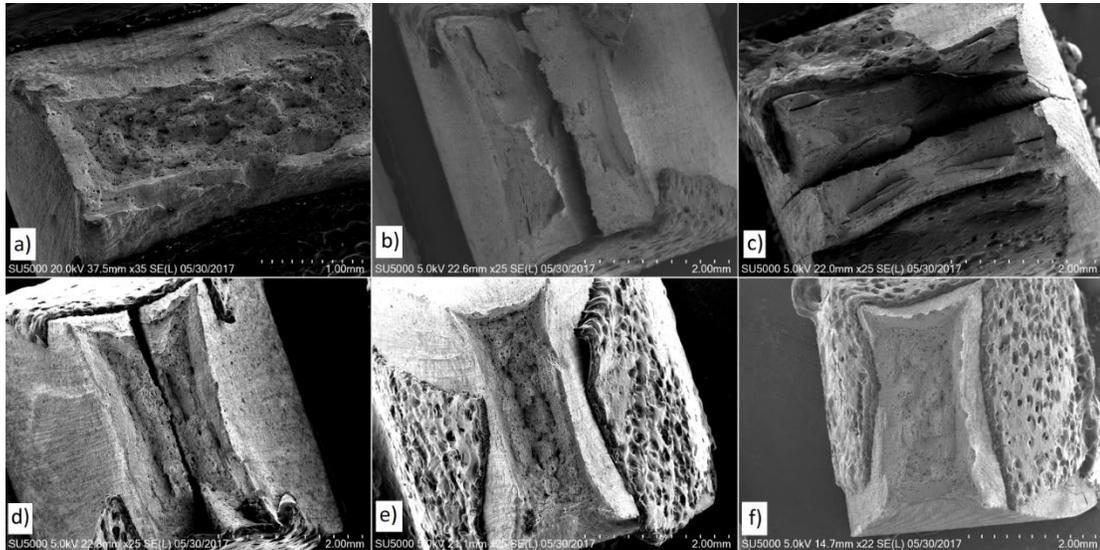


Figura 4.16 Imágenes SEM a bajo aumento de las fracturas de tensión. a) Acero de llegada, b) envejecido 30 minutos, c) envejecido 1 hora, d) temple a 730°C y revenido 300 °C 30 minutos, e) temple a 795 °C y revenido 300°C 30 minutos y f) temple a 860°C y revenido 300 °C 30 minutos.

En la figura 4.17 se presentan las imágenes a mayores aumentos de la zona de fractura de las probetas de tensión, donde se observa la presencia de hoyuelos, típicos de una fractura de tipo dúctil. De igual manera también se aprecia la formación de huecos y micro-huecos en todas las condiciones de tratamiento térmico y de llegada. Al continuar con la aplicación de la tensión e incrementarse el esfuerzo se forman los micro-huecos, los cuales crecen y coalescen provocando la formación de grietas internas, las cuales crecen al continuar con el esfuerzo hasta la fractura del metal. La aplicación de los tratamientos térmicos no modificaron los mecanismos de fractura del metal en



ninguna de las condiciones, lo cual se prueba mediante el análisis de las fracturas de las probetas ensayadas a tensión.

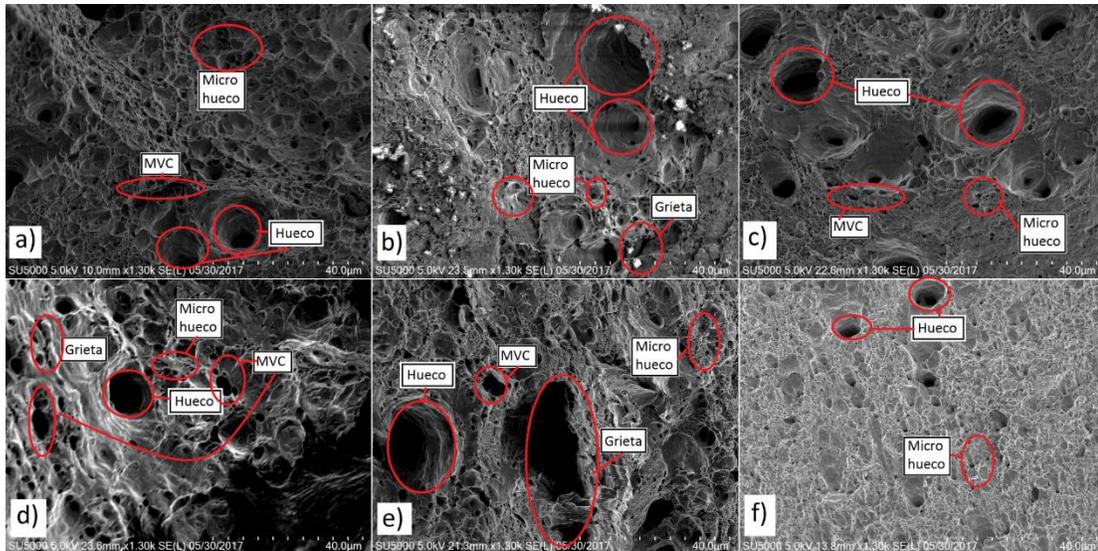


Figura 4.17 Imágenes SEM a altos aumentos de las fracturas de tensión. a) Acero de llegada, b) envejecido 30 minutos, c) envejecido 1 hora, d) temple a 730°C y revenido 300 °C 30 minutos, e) temple a 795 °C y revenido 300°C 30 minutos y f) temple a 860°C y revenido 300 °C 30 minutos.

4.3 Resultados de ensayos de dilatometría.

Se realizaron pruebas de dilatometría al acero API X-70 con la finalidad de determinar sus temperaturas críticas a diferente velocidad de calentamiento, así como el comportamiento de dilatación del acero en estudio ante tres diferentes temperaturas, ya que el estudio de los aspectos que pueden modificar la microestructura y precipitados es de gran importancia. La dilatometría es una técnica extremadamente útil para obtener datos experimentales sobre la cinética de transformación, además del estudio de la cinética de precipitación en el caso de aleaciones microaleadas [97] [98] [99] [100], ya que permite un monitoreo en tiempo real de la extensión en función del cambio dimensional debido a las transformaciones de fase y precipitación.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

En la figura 4.18 se puede observar una probeta que fue ensayada en dilatometría. Esta técnica es comúnmente usada en el estudio de transformaciones de fase sólido-sólido ya que los diagramas resultantes muestran los constituyentes microestructurales resultantes del calor administrado al sistema y son una herramienta invaluable en la caracterización de los aceros con respecto a la respuesta a los tratamientos térmicos [97] [101].



Figura 4.18 Probeta ensayada en dilatometría.

A partir de las pruebas de dilatometría se obtuvieron los diagramas dilatométricos de las diferentes condiciones.

4.3.1 Pruebas dilatométricas de calentamiento continuo.

En la figura 4.19 se presenta el diagrama resultante de la prueba de calentamiento continuo con los siguientes parámetros:

Velocidad de calentamiento de $35^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 35°C , velocidad de calentamiento de $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 1150°C y velocidad de enfriamiento de $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 50°C .



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Las temperaturas críticas se calcularon con base en el criterio de la primera derivada y el método de extrapolación lineal [99], el cual se presenta en la figura 4.20.

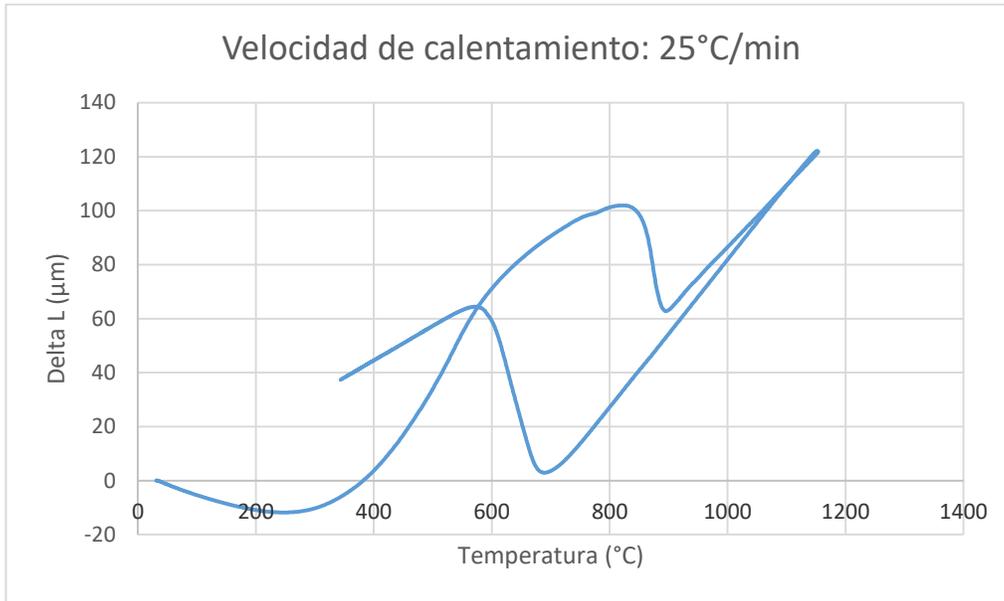


Figura 4.19 Resultados de prueba de dilatometría con una velocidad de calentamiento de 25°C/min.

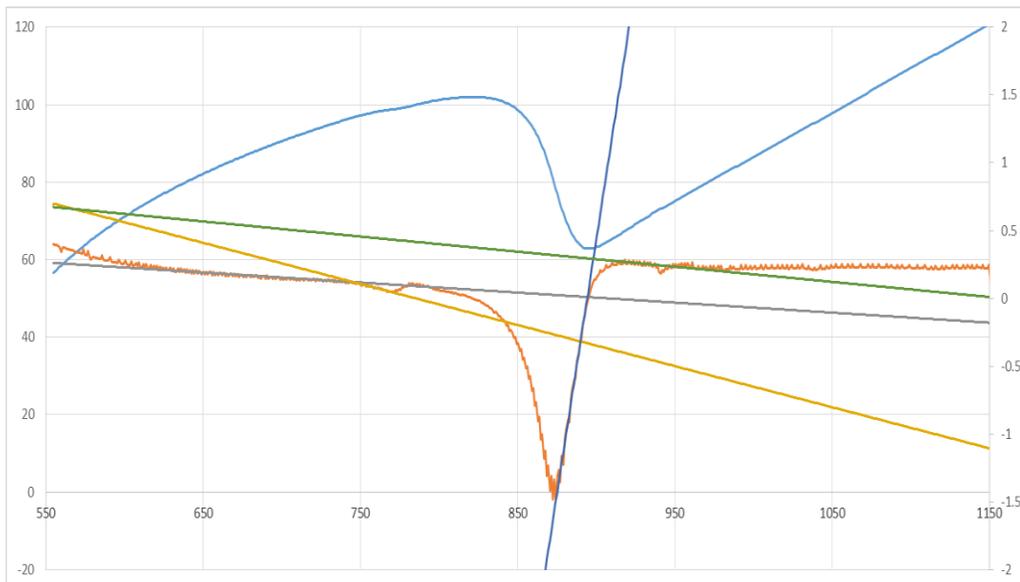


Figura 4.20 Cálculo de temperaturas críticas correspondientes a la velocidad de calentamiento de 25°C/min.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

En la figura 4.21 se presenta el diagrama resultante de la prueba de calentamiento continuo con los siguientes parámetros:

Velocidad de calentamiento de 35°C/min hasta 1150°C y velocidad de enfriamiento de 35°C/min hasta 50°C.

En la figura 4.22 se presenta el cálculo de las temperaturas críticas correspondientes a la velocidad de calentamiento de 35°C/min.

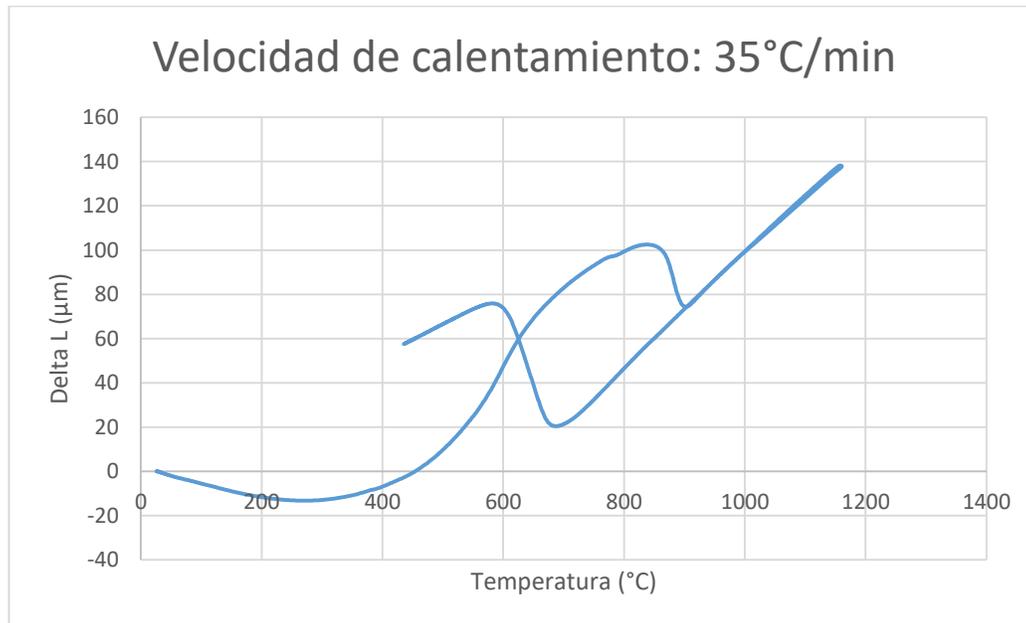


Figura 4.21 Resultados de prueba de dilatación térmica con una velocidad de calentamiento de 35°C/min.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

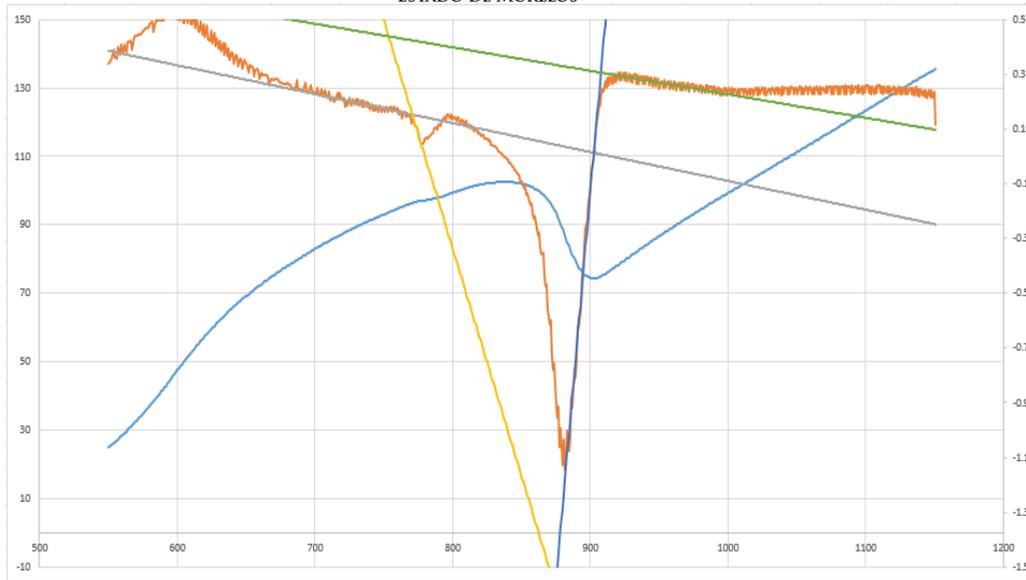


Figura 4.22 Cálculo de temperaturas críticas correspondientes a la velocidad de calentamiento de 35°C/min.

En la figura 4.23 se presenta el diagrama resultante de la prueba de calentamiento continuo con los siguientes parámetros:

Velocidad de calentamiento de 35°C/min hasta 35°C, velocidad de calentamiento de 45°C/min hasta 1150°C y velocidad de enfriamiento de 45°C/min hasta 50°C.

La figura 4.24 corresponde al cálculo de las temperaturas críticas correspondientes a las pruebas realizadas con una velocidad de calentamiento de 45°C/min.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

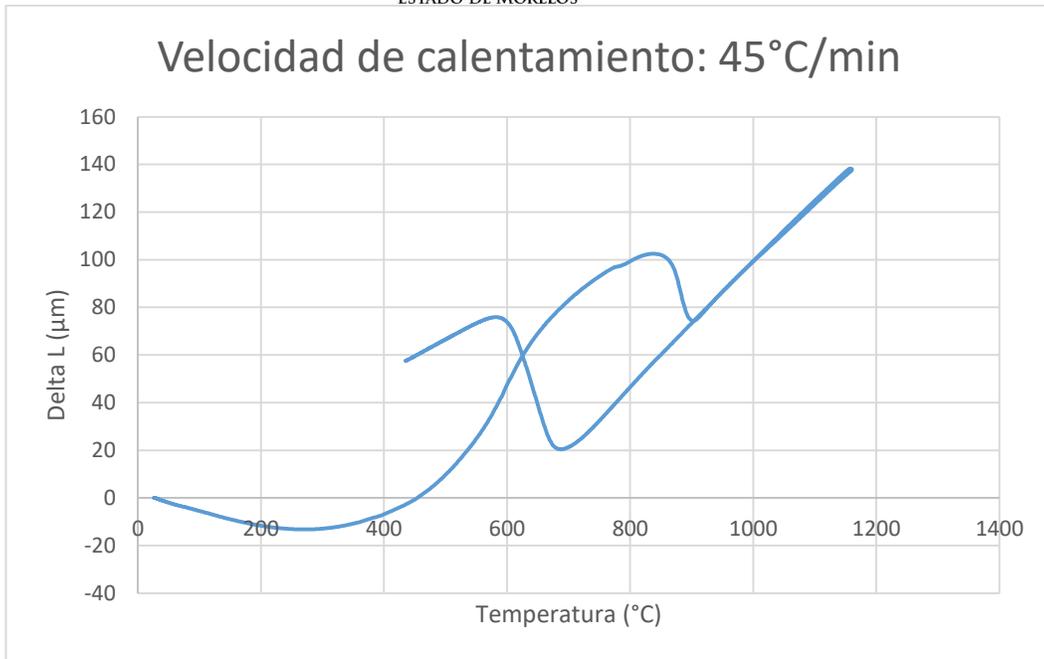


Figura 4.23 Resultados de prueba de dilatometría con una velocidad de calentamiento de 45°C/min.

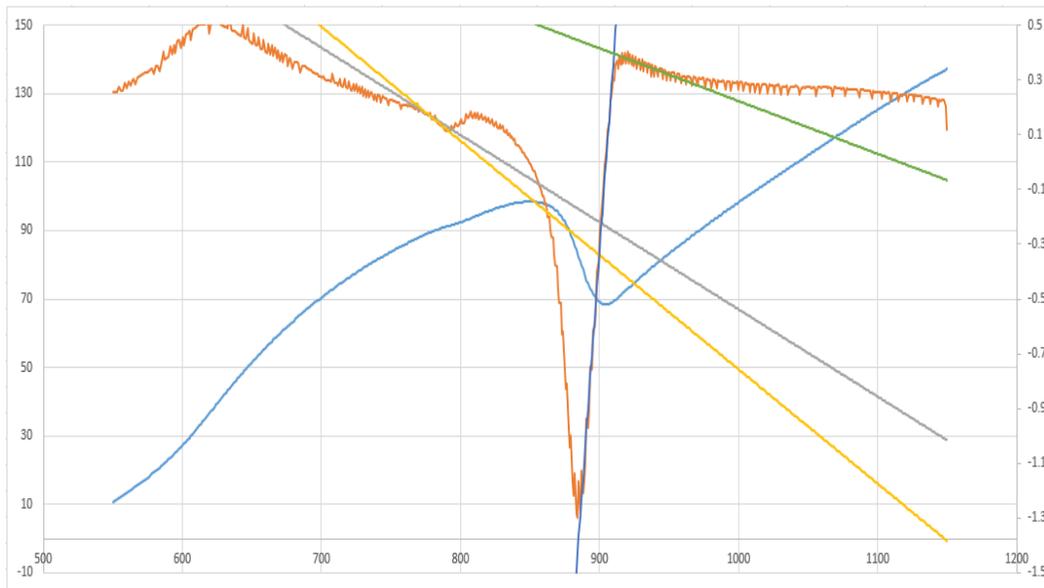


Figura 4.24 Cálculo de temperaturas críticas correspondientes a la velocidad de calentamiento de 45°C/min.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

De las pruebas en calentamiento continuo se obtuvieron las temperaturas de transformación de fase AC1s, AC1f y AC3, las cuales se resumen en la tabla 4.3. Las temperaturas críticas se calcularon con base en el criterio de la primera derivada y el método de extrapolación lineal, en tres condiciones de velocidad de calentamiento, donde se observó el típico comportamiento que presentan este tipo de prueba, las cuales tienden a aumentar sus temperaturas críticas conforme se aumenta la velocidad de calentamiento.

Tabla 4.3 Temperaturas críticas del acero API X-70 a diferente velocidad de calentamiento.

Velocidad de calentamiento	AC1s (°C)	AC1f (°C)	AC3 (°C)
25°C/min	748	781	900
35°C/min	771	797	908
45°C/min	778	807.1	909

4.3.2 Pruebas dilatométricas isotérmicas.

En la figura 4.25 se presenta el diagrama obtenido en las pruebas de dilatometría isotérmica a 200°C durante 5 horas.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

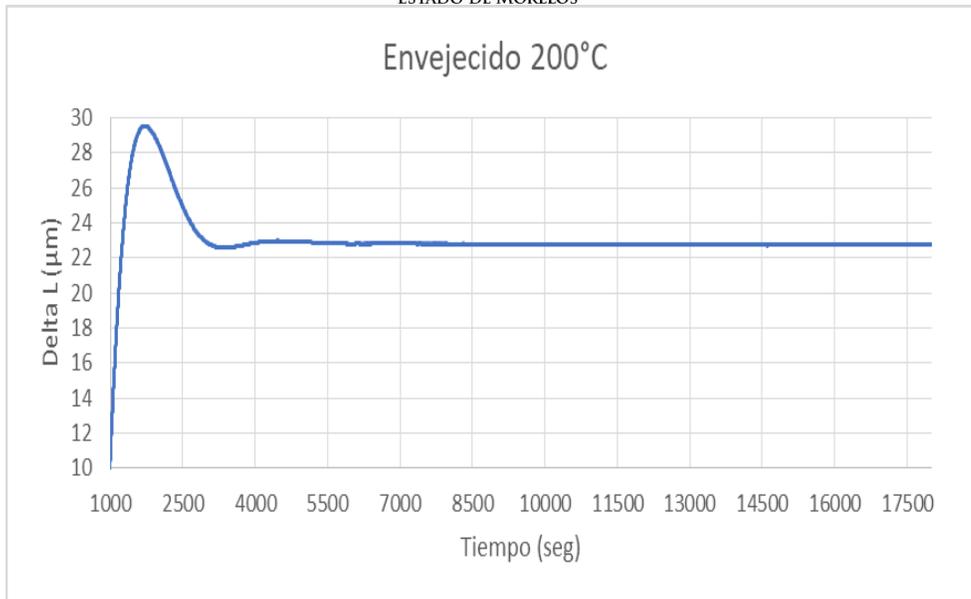


Figura 4.25 prueba de dilatometría isotérmica a 200°C.

En la figura 4.26 se presenta el diagrama isotérmico obtenido en la prueba dilatométrica a 400°C durante 5 horas

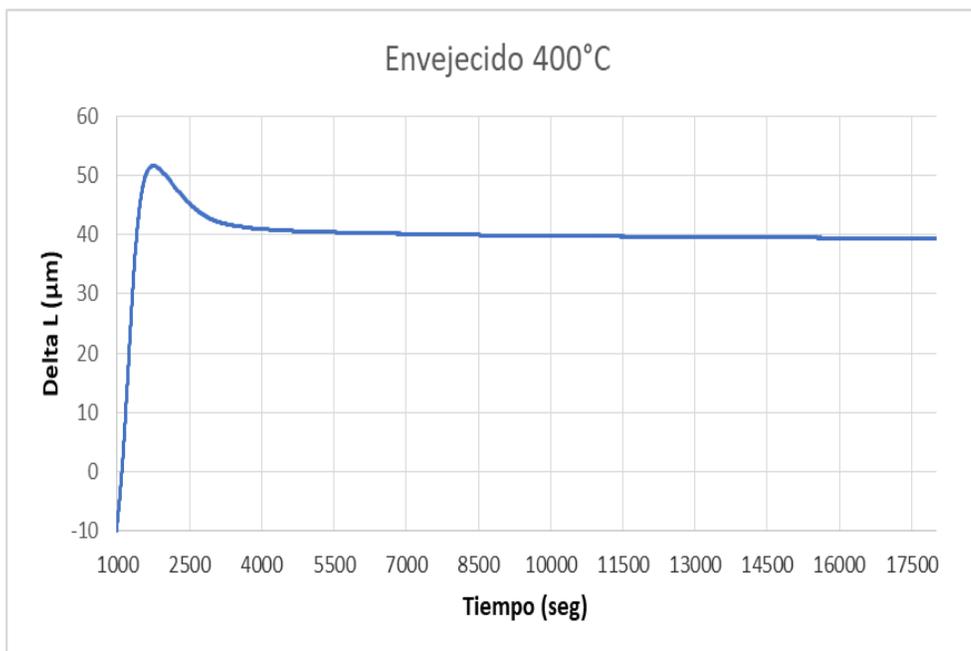


Figura 4.26 prueba de dilatometría isotérmica a 400°C.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

En la figura 4.27 se presenta el diagrama dilatométrico correspondiente a una temperatura de 600°C con estadía de 5 horas.

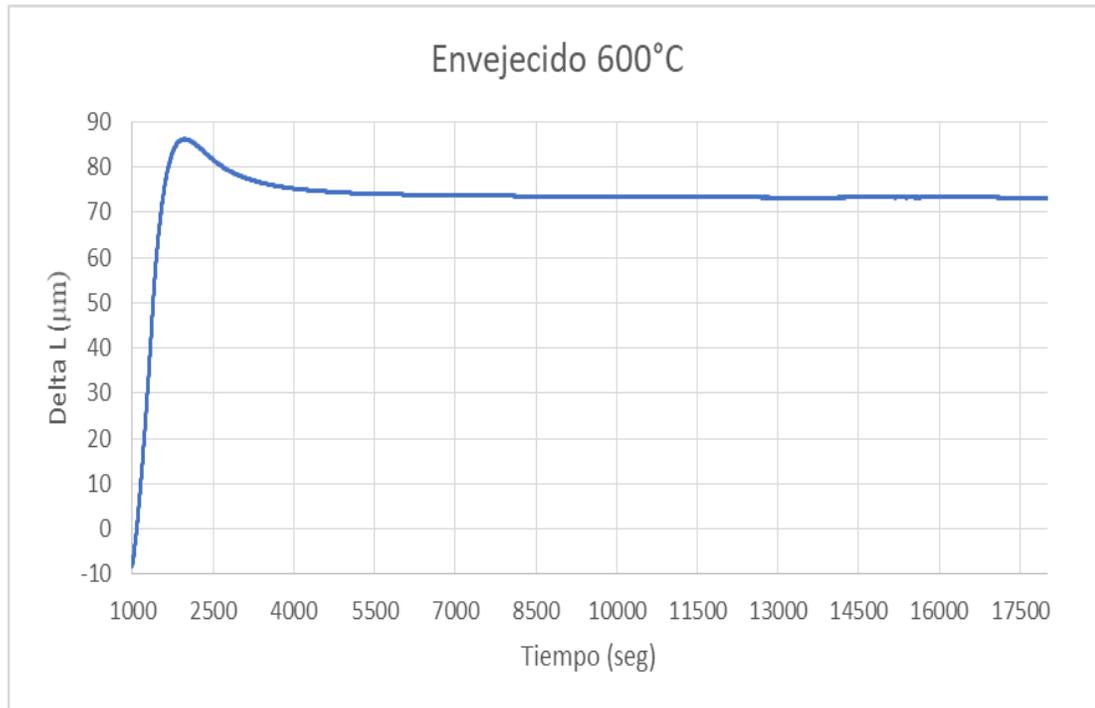


Figura 4.27 prueba de dilatometría isotérmica a 600°C.

Con base en los resultados obtenidos en las pruebas de dilatometría isotérmica se puede observar que el material en las tres condiciones sufrió una contracción constante una vez que se estabilizó la temperatura (200, 400 y 600 respectivamente) que es indicativo de precipitación en la matriz del acero [100]. A lo largo de las 5 horas que duró la prueba no se detectó el límite de precipitación el cual se observa en zonas de valor constante de delta L con respecto al tiempo. Se observó un mayor cambio en la pendiente de la gráfica a mayor temperatura, indicativo de una mayor precipitación [100], lo cual concuerda con la mayor energía suministrada al sistema.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

4.4 Resultados de ensayos SSRT.

Para determinar la susceptibilidad al fenómeno del agrietamiento por corrosión bajo tensión (SCC) del acero con diferentes tratamientos térmicos se realizaron pruebas de tensión en deformación lenta (SSRT). Se realizaron ensayos a SSRT en los aceros de llegada, los resultados generados en esta condición se utilizan para realizar la comparación necesaria con el objeto de poder determinar el índice de susceptibilidad (I_{SCC} por sus siglas en inglés) de los ensayos de los aceros con y sin tratamiento térmico realizados en ambiente corrosivo.

En la tabla 4.4 se presentan los resultados obtenidos en la prueba SSRT para el acero de llegada y los diferentes tratamientos térmicos en los diferentes medios usados. Como se puede apreciar, el acero tiene un bajo índice de susceptibilidad, incluso llegando a 0 para el acero de llegada en gasohol E-50, el acero de llegada en etanol con 1% H_2O 10mg/l NaCl e índice negativo para el acero de llegada en etanol con 3% H_2O 10mg/l NaCl, lo que significa que en estos medios, este acero es un muy buen material para su uso como tubería de transporte ya que el acero continúa comportándose de forma muy dúctil y no se observa afectación por parte de ninguno de los medios ensayados.



Tabla 4.4 Porcentaje de reducción de área e índice de susceptibilidad obtenidos a partir de las pruebas SSRT.

Condición	Ai (mm ²)	Af (mm ²)	% de R.A.	Índice de susceptibilidad.
Aire	9.62	1.25	87.01	
De llegada Etanol	9.62	1.78	81.50	0.0633
De llegada E-50	9.62	1.25	87.01	0.0000
Env. 30min Etanol	9.62	1.56	83.78	0.0370
Env. 30min E-50	9.62	1.6	83.37	0.0418
Env. 1h Etanol	9.62	1.6	83.37	0.0418
Env. 1h E-50	9.62	2	79.21	0.0896
De llegada 1%H ₂ O 10NaCl	9.62	1.25	87.01	0.0000
De llegada 3%H ₂ O 10NaCl	9.62	1.039	89.20	-0.0252
De llegada 5%H ₂ O 10NaCl	9.62	1.56	83.78	0.0370
De llegada 5%H ₂ O 32NaCl	9.62	1.31	86.38	0.0072

En la figura 4.28 se presentan los resultados comparativos del porcentaje de reducción de área, donde se observan porcentajes muy altos, lo que indica un alto grado de ductilidad, concordantes con los valores reportados en el índice de susceptibilidad. Por otra parte no se observa un cambio significativo en el porcentaje con respecto al acero de llegada al aire, lo que sugiere un nulo efecto del medio corrosivo en el acero en todas las condiciones.

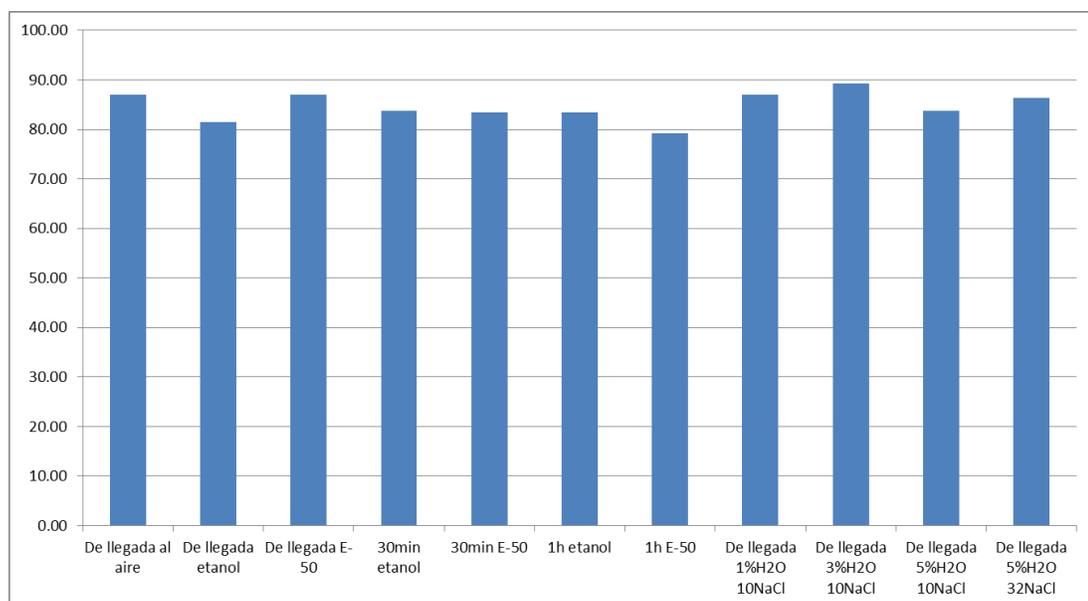


Figura 4.28 Porcentajes de reducción de área correspondientes a las pruebas SSRT.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

4.4.1 Resultados de fractografía de ensayos SSRT.

En la figura 4.29 se presentan las imágenes de fractografía a bajos aumentos correspondientes a las pruebas de SSRT en las diferentes condiciones (a) de llegada al aire, b) de llegada en etanol, c) de llegada en E-50, d) envejecido 30 minutos en etanol, e) envejecido 30 minutos en E-50, f) envejecido 1 hora en etanol, g) envejecido 1 hora en E-50, h) de llegada 1% H₂O 10mg/l NaCl, i) de llegada 3% H₂O 10mg/l NaCl, j) de llegada 5% H₂O 10mg/l NaCl, k) de llegada 5% H₂O 32mg/l NaCl). Se aprecia claramente que este acero presenta una fractura de tipo dúctil ya que la reducción de área es muy notoria, además de que se pueden apreciar alrededor de los bordes de la fractura líneas de flujo de deformación en el sentido de la dirección del esfuerzo aplicado, por otra parte en la figura 4.30 se observan los característicos hoyuelos típicos de este tipo de fractura. Es evidente que alrededor de las inclusiones hay una formación de cavidades que están relacionadas directamente con la concentración de esfuerzos que existen localmente en esas partículas no metálicas embebidas en el acero, cuando se aplica una deformación constante como es en este tipo de ensayos. En todas las condiciones se mantiene el mismo comportamiento del acero de llegada al aire, lo que indica que los tratamientos térmicos no tuvieron un efecto adverso en ninguna de las condiciones, pues su fractura es de tipo dúctil con presencia de hoyuelos en la superficie y un alto porcentaje de reducción de área. De igual manera presentaron un muy bajo índice de susceptibilidad (I_{SCC}) en los dos medios estudiados, lo que de nueva cuenta nos podría indicar que el fenómeno del SCC es prácticamente nulo para este acero con diferentes tratamientos térmicos en estos medios en específico [6].



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

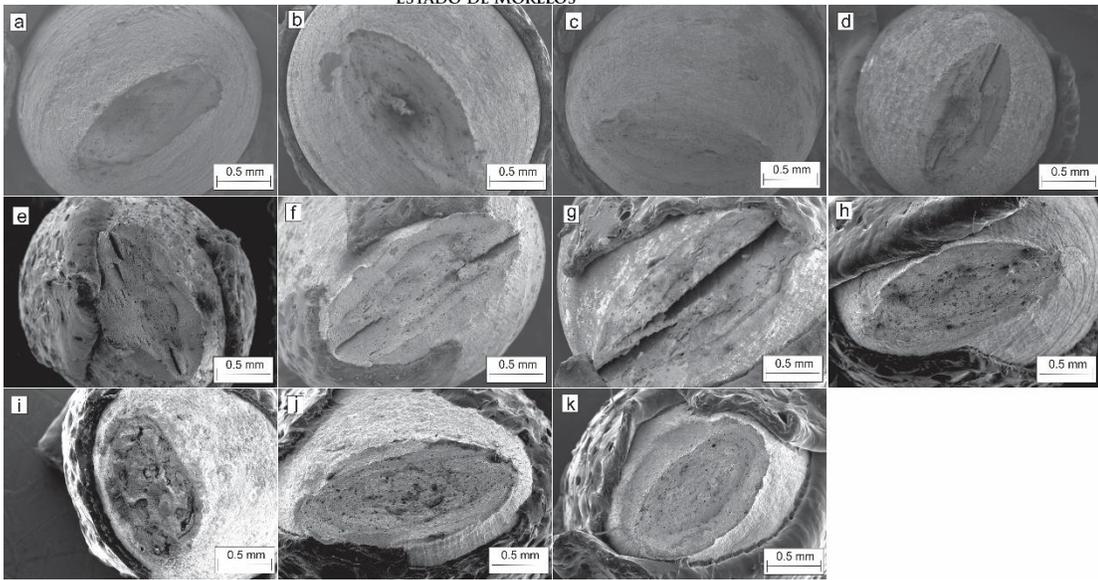


Figura 4.29 fracturas a bajos aumentos de los ensayos SSRT correspondientes a: a) de llegada al aire, b) de llegada en etanol, c) de llegada en E-50, d) envejecido 30 minutos en etanol, e) envejecido 30 minutos en E-50, f) envejecido 1 hora en etanol, g) envejecido 1 hora en E-50, h) de llegada 1% H_2O 10mg/l NaCl, i) de llegada 3% H_2O 10mg/l NaCl, j) de llegada 5% H_2O 10mg/l NaCl, k) de llegada 5% H_2O 32mg/l NaCl.

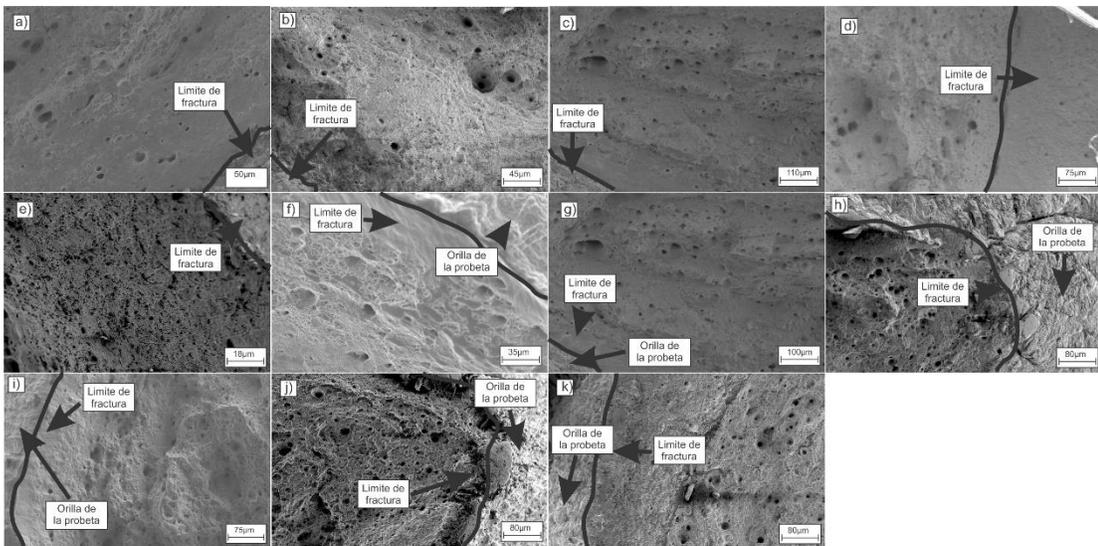


Figura 4.30 Fractografías de la orilla de la probeta correspondientes a: a) de llegada al aire, b) de llegada en etanol, c) de llegada en E-50, d) envejecido 30 minutos en etanol, e) envejecido 30 minutos en E-50, f) envejecido 1 hora en etanol, g) envejecido 1 hora en E-50, h) de llegada 1% H_2O 10mg/l NaCl, i) de llegada 3% H_2O 10mg/l NaCl, j) de llegada 5% H_2O 10mg/l NaCl, k) de llegada 5% H_2O 32mg/l NaCl.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

4.4.2 Picadura del acero en etanol de maíz.

Es bien sabido que uno de los principales mecanismos de iniciación de grietas en SCC es debido a la picadura, por lo tanto se tomó un costado de una probeta ensayada en la prueba SSRT para realizar imágenes en SEM y determinar si existía la presencia de picadura. En la figura 4.31 se puede observar el costado de la probeta con tratamiento térmico de temple y revenido a 730°C, donde se pueden observar inicios de picadura, las cuales serían causas de iniciación de SCC, aunque como se observó en los resultados de SSRT no se observó evidencia de susceptibilidad en estos medios, por lo tanto se presenta en la figura 4.32 el posible mecanismo de protección ante el SCC, el cual se desglosa a continuación:

Mecanismo de protección contra el SCC.

- La capa de óxido (acetato de hierro), se disuelve en el etanol.
- Los iones de cloruro y acetato promueven disolución selectiva.
- El óxido Fe_2O_3 (el cual es sabido que no es soluble en etanol [102]) se forma en la picadura disminuyendo la velocidad de avance de la disolución anódica.

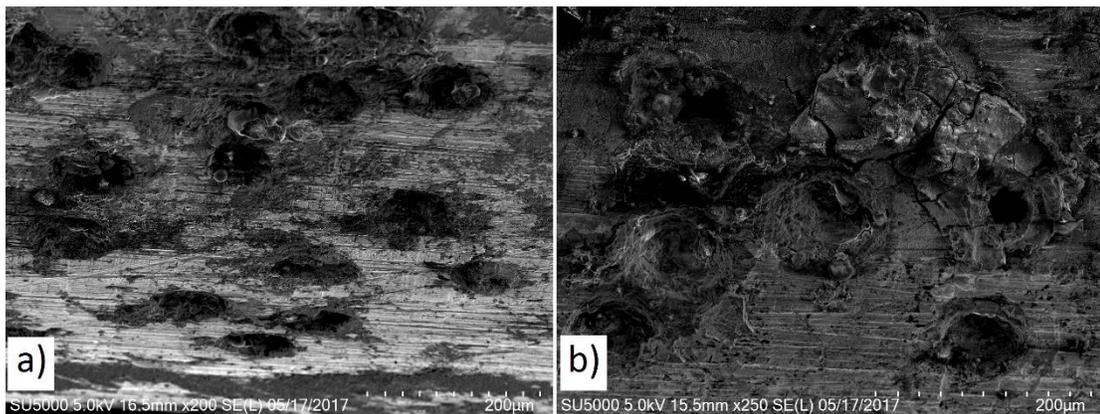


Figura 4.31 Costados de la probeta con tratamiento térmico de temple y revenido a 730°C.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

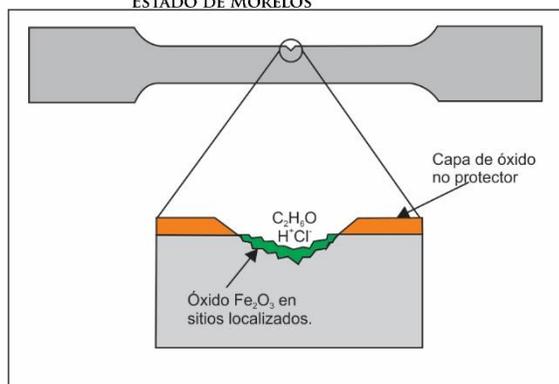


Figura 4.32 Mecanismo propuesto de protección contra el SCC.

4.5 Resultados de ensayos de polarización potenciodinámica.

4.5.1 Curvas de polarización potenciodinámica en etanol de maíz.

La figura 4.33 muestra las gráficas de polarización potenciodinámica correspondientes a las diferentes condiciones de tratamiento térmico (de llegada, envejecido por 30 min, envejecido por 1 hora, temple y revenido a 730°C, temple y revenido a 795°C y temple y revenido a 860°C) en etanol de maíz, y la tabla 4.5 resume los valores más representativos de las pruebas. Es notorio que los valores de densidad de corriente (I_{corr}) en todas las condiciones son muy bajos, siendo el más alto el correspondiente a la condición de llegada con un valor de 4.57×10^{-3} mA/cm² y el más bajo el correspondiente a la condición de envejecido a 1 hora con un valor de 1.503×10^{-3} mA/cm². Todas las condiciones se encontraron en el mismo orden de magnitud ($\times 10^{-3}$) el cual es un valor muy bajo, lo cual concuerda con los valores de velocidad de corrosión reportados de la misma prueba, los cuales presentan un orden de magnitud de 10^{-2} correspondiente a velocidades muy bajas de corrosión. Con respecto al potencial libre de corrosión (E_{corr}) en todas las condiciones de tratamiento se observó un aumento de potencial, lo que indica una tendencia a ser menos activos que el acero de llegada, lo cual es indicativo de una menor tendencia a la corrosión [103], donde el acero de llegada presentó un valor de



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

-427mV siendo este el más bajo y el tratamiento con mayor potencial fue el acero con tratamiento de envejecido de 30 minutos, con un valor de -171 mV, aunque los demás tratamientos se encontraron en valores muy cercanos a este último.

En la gráfica correspondiente a la condición de llegada se puede observar en la rama anódica que presentó inicios de pasivación en el medio, así como un comportamiento menos lineal, lo que indica que la corrosión se presentó principalmente por un fenómeno de Transferencia de carga, por el contrario en las condiciones de tratamiento térmico la rama anódica no presentó pasivación, solo disolución anódica, lo que indica un fenómeno de Difusión de especies o disolución anódica continua

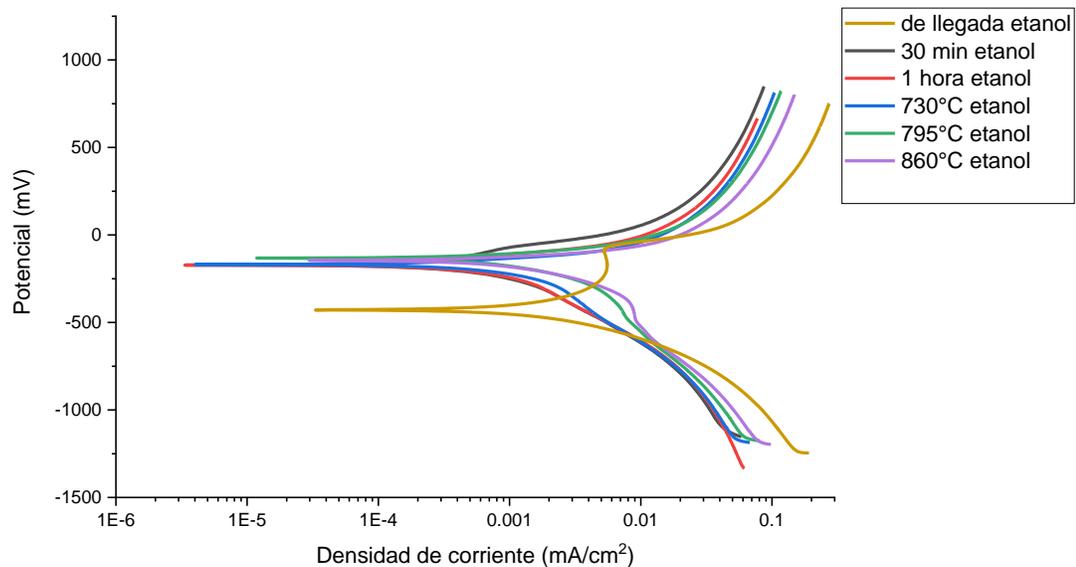


Figura 4.33 Curvas de polarización correspondientes a todas las condiciones de tratamiento térmico y de llegada en etanol de maíz.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Tabla 4.5 Datos de los resultados de polarización potenciodinámica correspondientes a todas las condiciones de tratamiento térmico y de llegada en etanol de maíz.

Acero X-70 en etanol				
	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (mm/año)	R_p (Ω -cm ²)
De llegada	-427	4.570×10^{-3}	5.132×10^{-2}	5.322×10^3
30min	-171	2.141×10^{-3}	2.404×10^{-2}	1.089×10^4
1h	-172	1.503×10^{-3}	1.688×10^{-2}	1.121×10^4
730 °C	-172	1.829×10^{-3}	2.054×10^{-2}	8.674×10^3
795 °C	-135	2.048×10^{-3}	2.299×10^{-2}	8.101×10^3
860 °C	-147	2.590×10^{-3}	2.908×10^{-2}	7.085×10^3

Los resultados de las pruebas realizadas en gasohol E-50 se presentan en las gráficas de polarización de la figura 4.34 y los valores más representativos se incluyen en la tabla 4.6. Los valores de densidad de corrosión para la condición de gasohol E-50 fueron muy bajos, indicativo claro de una muy baja velocidad de corrosión, incluso más bajos que para la condición de etanol de maíz. El valor más bajo reportado de I_{corr} corresponde a la condición de tratamiento térmico de temple y revenido a 795°C, el cual fue de 6.833×10^{-4} mA/cm². En cuanto al valor más alto corresponde a la condición de llegada, el cual fue de 2.345×10^{-3} mA/cm², valores concordantes con las velocidades de corrosión reportadas de los resultados de la misma técnica de polarización potenciodinámica. En cuanto al potencial libre de corrosión los valores de todas las condiciones permanecen cercanos, siendo el de menor magnitud la condición de llegada con un valor de -312 mV, y el mayor potencial libre de corrosión se presentó en la condición de envejecido a 1 hora, lo cual es indicativo de una menor tendencia a la corrosión con los tratamientos térmicos con respecto al acero de llegada [103]. En el caso de las pruebas realizadas en el gasohol E-50 no se presentó evidencia de formación de capa pasiva en ninguna condición, solo existió disolución anódica constante, todos los tratamientos térmicos, así como el acero de llegada en este medio (E-50) presentan un comportamiento asintótico en la rama anódica que indica que el



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

mecanismo de corrosión se presenta principalmente por el fenómeno de difusión de especies

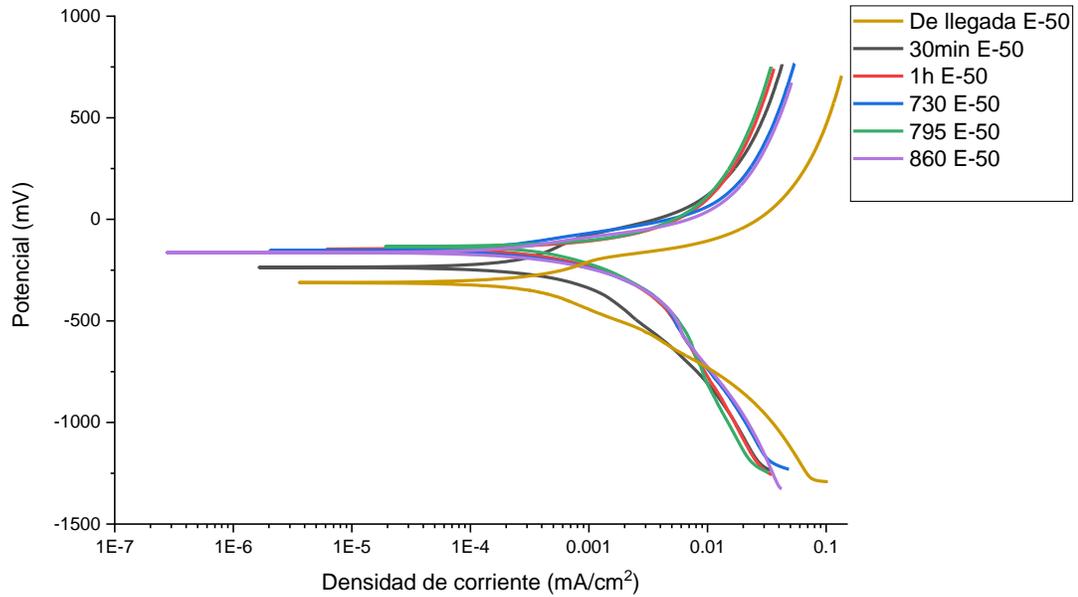


Figura 4.34 Curvas de polarización correspondientes a todas las condiciones de tratamiento térmico y de llegada en gasohol E-50.

Tabla 4.6 Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización potenciodinámica correspondientes a todas las condiciones de tratamiento térmico y de llegada en gasohol E-50.

Acero X-70 en E-50				
	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (mm/año)	R_p (Ω-cm ²)
De llegada	-312	2.345×10^{-3}	2.633×10^{-2}	1.387×10^4
30min	-236	7.682×10^{-4}	8.626×10^{-3}	4.043×10^4
1h	-135	7.25×10^{-4}	8.142×10^{-3}	2.862×10^4
730 °C	-153	1.001×10^{-3}	1.125×10^{-2}	1.733×10^4
795 °C	-136	6.833×10^{-4}	7.673×10^{-3}	3.387×10^4
860 °C	-164	9.918×10^{-4}	1.113×10^{-2}	1.928×10^4

Como se mostró en la sección 4.4, el acero de llegada y las diferentes condiciones de tratamiento térmico no presentaron evidencia de SCC en ninguno de los dos medios (etanol de maíz y E-50), por lo tanto se realizaron pruebas de polarización potenciodinámicas para dilucidar si este acero era



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

susceptible al fenómeno de SCC en medios etanolicos con diferentes concentraciones de H₂O y NaCl, puesto que es bien sabido que estos son dos de los principales compuestos causantes de fracturas por corrosión bajo esfuerzo. En la figura 4.35 se presentan las curvas de polarización correspondientes a las pruebas realizadas en etanol de maíz con diferentes concentraciones de H₂O y NaCl (1% H₂O 10mg/l NaCl, 1% H₂O 32mg/l NaCl, 3% H₂O 10mg/l NaCl, 3% H₂O 32mg/l NaCl, 5% H₂O 10mg/l NaCl y 5% H₂O 32mg/l NaCl) y en la tabla 4.7 se presentan los valores resultantes de las gráficas. Se puede apreciar que no existió gran variación en los valores de densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) con respecto a lo presentado en la tabla 4.5, donde todos los valores se encontraron en el mismo orden de magnitud. El valor más alto fue el correspondiente a la condición de 5% H₂O 10mg/l NaCl (8.995×10^{-3}) y el valor más bajo se presentó en la condición de 5% H₂O 32mg/l NaCl (2.612×10^{-3}), sin embargo, la densidad de corriente de corrosión que se presentó en todas las condiciones fue muy baja, por lo tanto la velocidad de corrosión del material de llegada en todas las condiciones también fue muy baja, la cual varió entre 1.010×10^{-1} y 9.533×10^{-2} . Por otra parte, los resultados del potencial libre de corrosión para todas las condiciones variaron muy poco, siendo el menor valor de -442 y el mayor de -325. La pendiente anódica correspondiente a las condiciones de 3% H₂O 32mg/l NaCl y 5% H₂O 32mg/l NaCl presentó un comportamiento de inicio de pasivación sin llegar a completarse, y en su mayor parte se comportó como disolución anódica, mientras que las curvas correspondientes a las condiciones de 1% H₂O 10mg/l NaCl, 1% H₂O 32mg/l NaCl, 3% H₂O 10mg/l NaCl y 5% H₂O 10mg/l NaCl presentaron una zona donde se observa pasivación e inmediatamente después ruptura de la capa pasiva para continuar con la disolución anódica continua.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

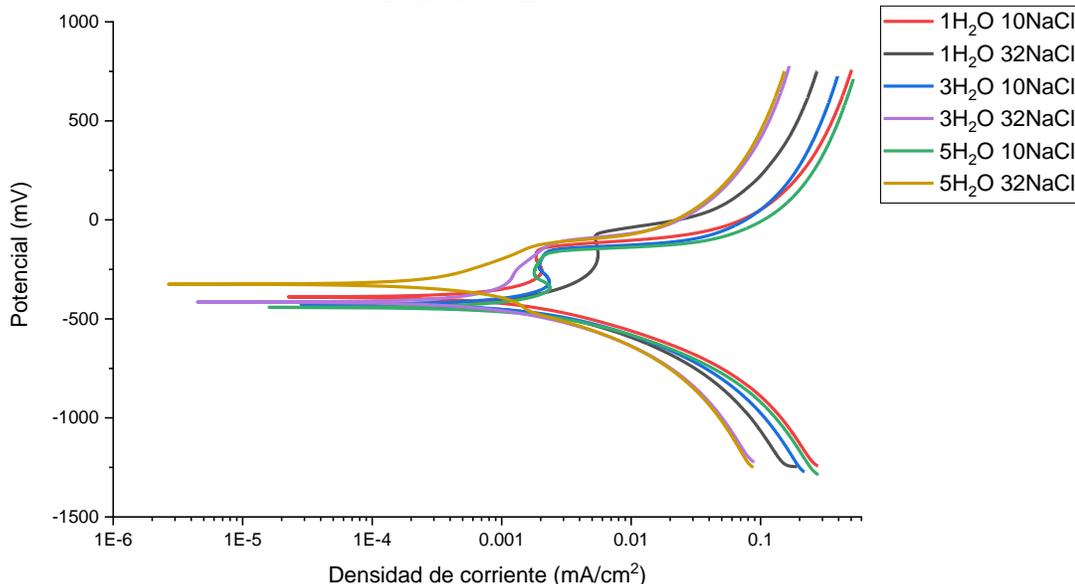


Figura 4.35 Curvas de polarización correspondientes a todas las concentraciones de etanol en el acero de llegada.

Tabla 4.7 Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización potenciodinámica correspondientes a todas las concentraciones de etanol.

Acero X-70 en etanol con diferentes concentraciones				
	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (mm/año)	R_p (Ω -cm ²)
1% H₂O 10mg/l NaCl	-389	8.4894×10^{-3}	9.533×10^{-2}	3.072×10^3
1% H₂O 32mg/l NaCl	-427	4.570×10^{-3}	5.132×10^{-2}	5.322×10^3
3% H₂O 10mg/l NaCl	-426	6.821×10^{-3}	7.660×10^{-2}	3.824×10^3
3% H₂O 32mg/l NaCl	-415	2.840×10^{-3}	3.189×10^{-2}	9.183×10^3
5% H₂O 10mg/l NaCl	-442	8.995×10^{-3}	1.010×10^{-1}	2.899×10^3
5% H₂O 32mg/l NaCl	-325	2.612×10^{-3}	2.933×10^{-2}	9.985×10^3

Debido a que el acero permanecía sin mostrar evidencia de presencia de SCC en ninguno de los medios estudiados se determinó realizar pruebas de polarización potenciodinámica a una velocidad de barrido 10 veces menor que la realizada en las pruebas anteriores, por lo cual se realizaron pruebas a 6mV/min en las condiciones de concentración que se presentan a continuación:



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

1% H₂O 10mg/l NaCl, 1% H₂O 32mg/l NaCl, 3% H₂O 10mg/l NaCl, 3% H₂O 32mg/l NaCl, 5% H₂O 10mg/l NaCl y 5% H₂O 32mg/l NaCl.

J.M. Suclife et. al [104] propone realizar dos pruebas de polarización en las mismas condiciones pero a velocidad de barrido 10 veces menor, con lo cual se observará si existe un cambio en la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) de un orden de magnitud. Suclife propone que si existiera diferencia de un orden de magnitud en la I_{corr} el acero sería susceptible de sufrir SCC en el medio estudiado.

4.5.2 Polarización potenciodinámica en etanol de maíz a velocidad de barrido lenta.

En las figura 4.36 a 4.41 se presentan los resultados de las pruebas de polarización potenciodinámica correspondientes a las condiciones mencionadas y a una velocidad de barrido menor (6mV/min) y se comparan con las correspondientes a las mismas condiciones pero a mayor velocidad de barrido (60mV/min) para observar el cambio en el valor de densidad de corriente de corrosión. Se puede observar que en ninguna de las condiciones se rebasó un orden de magnitud, como se aprecia en las tablas 4.8 y 4.9, en las cuales se presentan los resultados de todas las pruebas a 6mV/min y la comparación de los resultados de densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) respectivamente.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

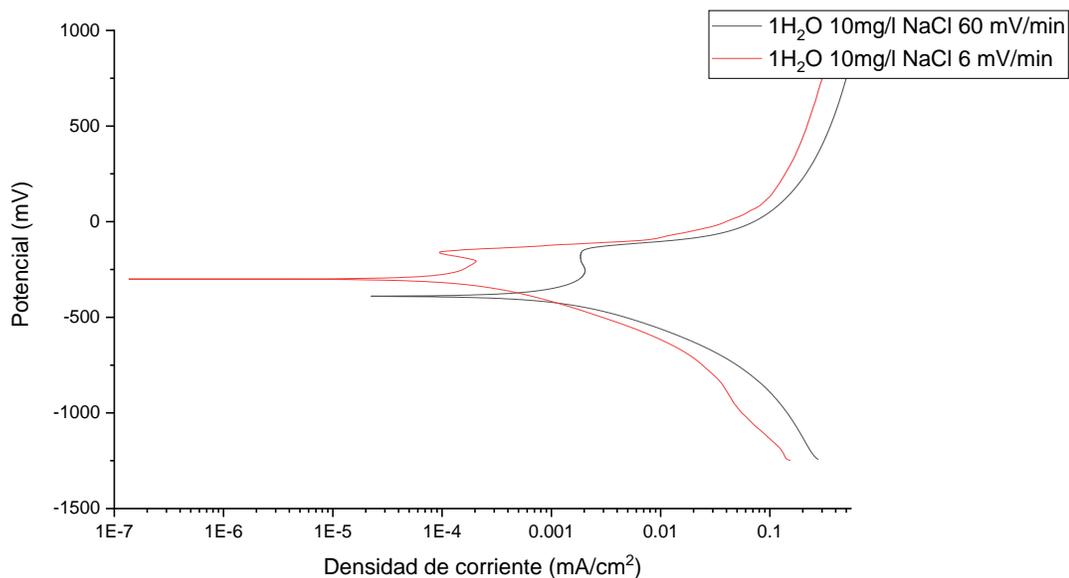


Figura 4.36 Curvas de polarización correspondientes a la condición de llegada en etanol de maíz con 1% H₂O y 10 mg/l de NaCl en dos velocidades de barrido (60mV/min Vs 6mV/min).

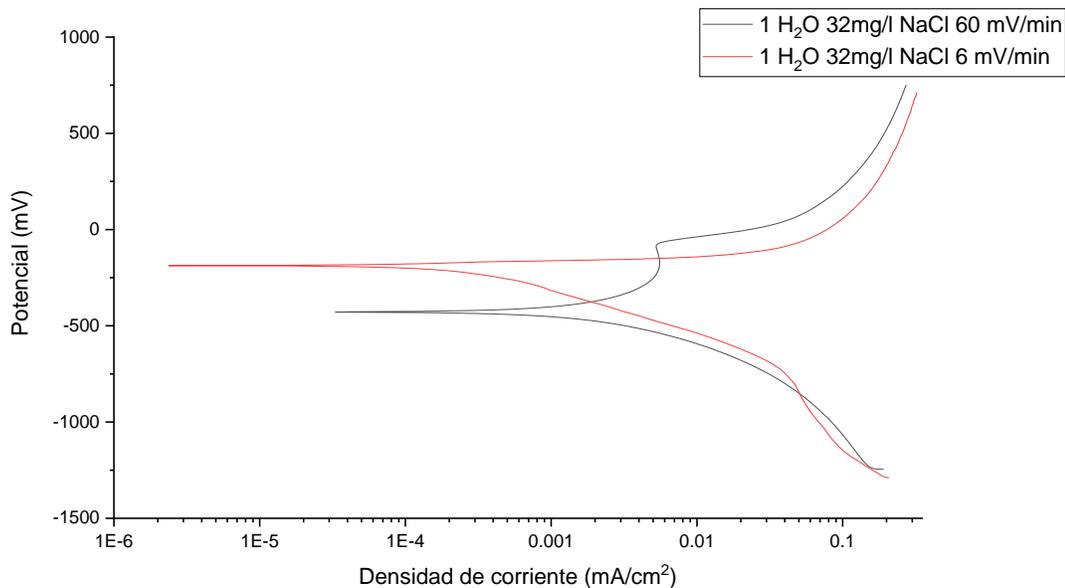


Figura 4.37 Curvas de polarización correspondientes a la condición de llegada en etanol de maíz con 1% H₂O y 32 mg/l de NaCl en dos velocidades de barrido (60mV/min Vs 6mV/min).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

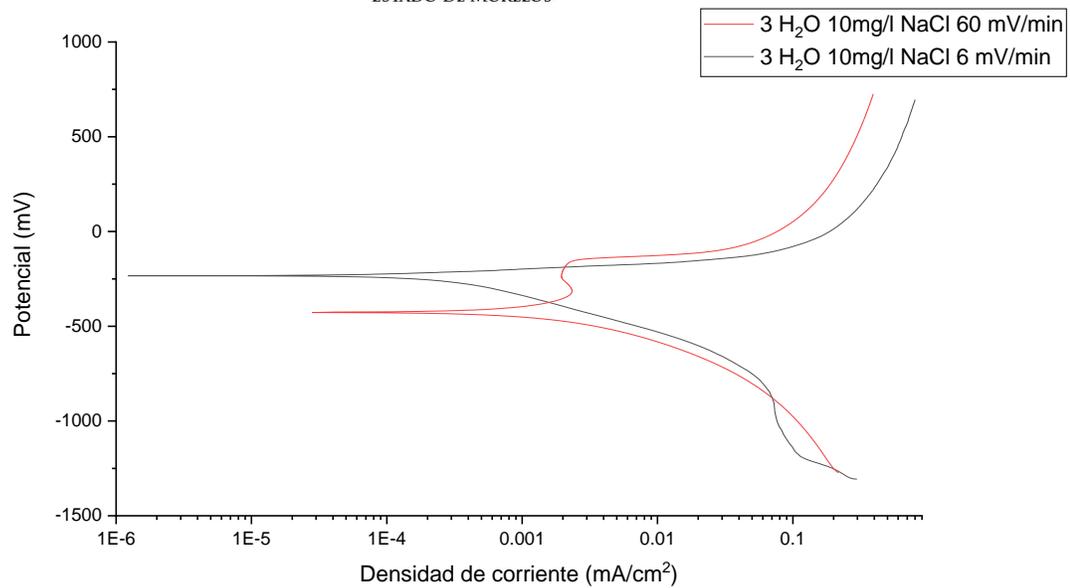


Figura 4.38 Curvas de polarización correspondientes a la condición de llegada en etanol de maíz con 3% H₂O y 10 mg/l de NaCl en dos velocidades de barrido (60mV/min Vs 6mV/min).

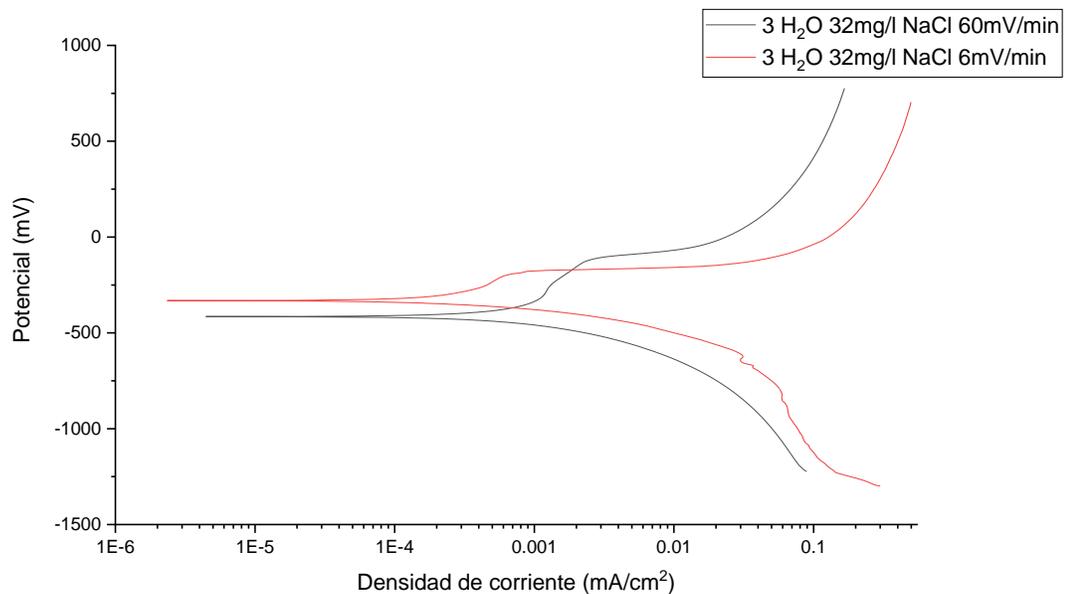


Figura 4.39 Curvas de polarización correspondientes a la condición de llegada en etanol de maíz con 3% H₂O y 32 mg/l de NaCl en dos velocidades de barrido (60mV/min Vs 6mV/min).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

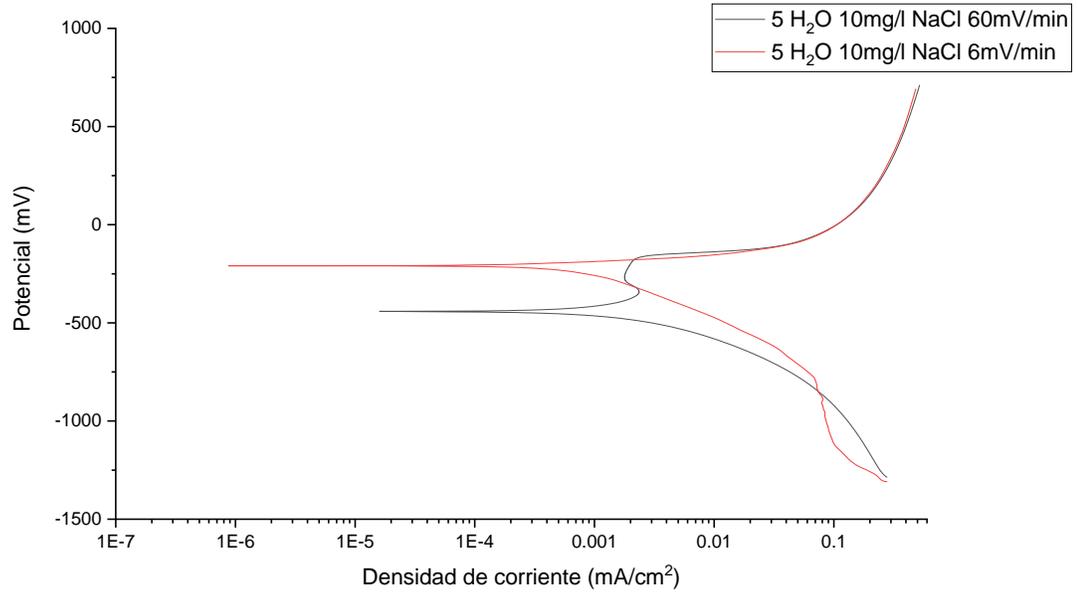


Figura 4.40 Curvas de polarización correspondientes a la condición de llegada en etanol de maíz con 5% H₂O y 10 mg/l de NaCl en dos velocidades de barrido (60mV/min Vs 6mV/min).

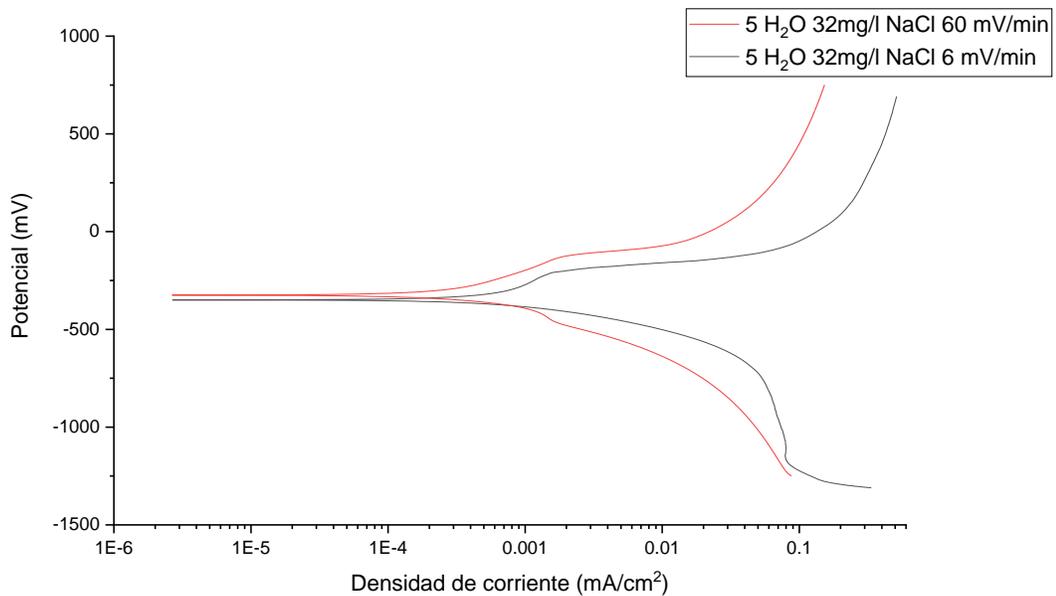


Figura 4.41 Curvas de polarización correspondientes a la condición de llegada en etanol de maíz con 5% H₂O y 32 mg/l de NaCl en dos velocidades de barrido (60mV/min Vs 6mV/min).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

En la tabla 4.8 se aprecia que el valor más alto de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) fue el corresponde a la condición de 3% H₂O 10mg/l NaCl el cual fue de 1.35×10^{-2} y el valor más pequeño fue el correspondiente a la condición de 1% H₂O 10mg/l NaCl que fue de 5.11×10^{-3} . Los valores de potencial libre de corrosión (E_{corr}) no tuvieron mucha variación, siendo esta menor a 62 mV. Y en la tabla 4.9 se aprecia la comparación de las densidades de corriente de corrosión (i_{corr}) entre las pruebas realizadas a 60mV/min y las hechas a 6mV/min. Se puede apreciar que en ninguno de los casos se presentó una diferencia de 1 orden de magnitud, siendo la menor diferencia la que se presentó en la condición de 5% H₂O 10mg l NaCl y la mayor diferencia la que presento la condición de 3% H₂O 10mg l NaCl con respecto a su mismo medio pero a diferente velocidad de barrido. Por medio de estos resultados se puede interpretar que en este medio con estas concentraciones el acero API X-70 que se estudió no tenderá a presentar susceptibilidad al SCC.

Tabla 4.8 Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización potenciodinámica correspondientes a las pruebas realizadas a 6 mV/min en las diferentes concentraciones de etanol de maíz.

	Pruebas a 6 mV/min		
	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (mm/año)
1% H₂O 10mg/l NaCl	-248.01	5.11×10^{-3}	5.74×10^{-2}
1% H₂O 32mg/l NaCl	-290.03	5.84×10^{-3}	6.56×10^{-2}
3% H₂O 10mg/l NaCl	-307.45	1.35×10^{-2}	1.52×10^{-1}
3% H₂O 32mg/l NaCl	-298.77	8.88×10^{-3}	9.97×10^{-2}
5% H₂O 10mg/l NaCl	-309.6	8.43×10^{-3}	9.47×10^{-2}
5% H₂O 32mg/l NaCl	-310.83	9.36×10^{-3}	1.05×10^{-1}



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Tabla 4.9 Comparación de los parámetros electroquímicos de las curvas de polarización a dos velocidades de barrido (60 mV Vs 6 mV/min) en las diferentes concentraciones de etanol de maíz.

Comparación 60mV/min Vs 6mV/min			
	i_{corr} (mA/cm ²) 60mV/min	i_{corr} (mA/cm ²) 6mV/min	
1% H₂O 10mg I NaCl	8.48×10^{-3}	5.11×10^{-3}	
1% H₂O 32mg I NaCl	4.57×10^{-3}	5.84×10^{-3}	
3% H₂O 10mg I NaCl	6.82×10^{-3}	1.35×10^{-2}	
3% H₂O 32mg I NaCl	2.84×10^{-3}	8.88×10^{-3}	
5% H₂O 10mg I NaCl	8.99×10^{-3}	8.43×10^{-3}	
5% H₂O 32mg I NaCl	2.61×10^{-3}	9.36×10^{-3}	

4.6 Resultados de ensayos de fluorescencia de rayos X.

Con la finalidad de determinar la composición química del óxido formado en la superficie del acero API X-70 inmerso en el etanol con diferentes composiciones se efectuaron pruebas de fluorescencia de rayos X, los cuales se realizaron en el óxido resultante de las muestras del acero de llegada en las siguientes composiciones de etanol: 1% H₂O 10mg I NaCl, 1% H₂O 32mg I NaCl, 3% H₂O 10mg I NaCl, 3% H₂O 32mg I NaCl, 5% H₂O 10mg I NaCl, 5% H₂O 32mg I NaCl. Como se mencionó en la sección 4.4.2 el modelo propuesto estipula que existe óxido protector que no permite la propagación de la picadura, el cual debía ser alguno de los que es sabido son resistentes a la disolución en etanol, como lo es el óxido férrico o hematita (Fe₂O₃) [105].

A continuación se presentan los patrones de rayos X, donde se puede observar la intensidad de energía correspondiente a los diferentes elementos presentes en el óxido del acero X-70, además de las tablas donde se resumen los compuestos encontrados en el óxido, así como la concentración de los mismos, siendo el óxido férrico Fe₂O₃ (hematita) como era esperado el de mayor porcentaje de concentración.



En la figura 4.42 se presenta el patrón de fluorescencia de rayos X correspondiente al óxido resultante del acero de llegada en etanol con 1% H₂O y 10 mg/l de NaCl y en la tabla 4.10 se resumen los resultados de los compuestos encontrados en el óxido, los cuales corresponden en su mayoría al óxido férrico con un 86.43%, seguido por el óxido de sodio Na₂O con un 4.83%.

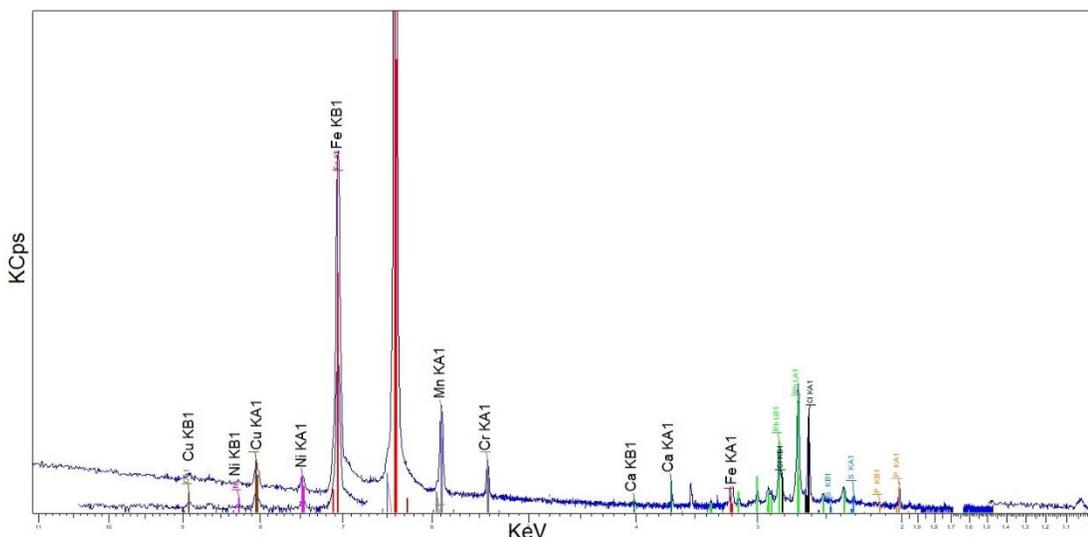


Figura 4.42 Patrón de rayos X correspondiente al etanol con 1% H₂O y 10 mg/l de NaCl.

Tabla 4.10 Resultados de las pruebas de fluorescencia de rayos X del acero en etanol con 1% H₂O 10mg/l NaCl.

1% H ₂ O 10 mg/l NaCl					
Compuesto	Z	Concentración	Intensidad	Error est.	Energía
Fe ₂ O ₃	26	86.43%	616.1	0.13%	6.4041
Na ₂ O	11	4.83%	0.1123	10.80%	1.041
Cl	17	4.72%	6.884	1.26%	2.6225
P ₂ O ₅	15	1.29%	0.5973	4.38%	2.0137
MnO	25	1.18%	8.469	1.16%	5.8989
CaO	20	0.30%	0.6205	4.32%	3.6918
CuO	29	0.24%	0.2892	6.45%	8.0481
Cr ₂ O ₃	24	0.23%	1.558	2.97%	5.4149
SO ₃	16	0.20%	0.1806	10.20%	2.3079
SiO ₂	14	0.19%	0.04879	18.80%	1.74
NiO	28	0.14%	0.1484	9.40%	7.4784
K ₂ O	19	0.06%	0.1224	11.40%	3.3139
Nb ₂ O ₅	41	0.06%	0.9966	9.25%	16.616



En la figura 4.43 se presenta el patrón de fluorescencia de rayos X correspondiente al óxido resultante de la muestra de acero de llegada en etanol con 1% H₂O y 32 mg/l de NaCl y en la tabla 4.11 se resumen los resultados de los compuestos encontrados en el óxido, los cuales corresponden en su mayoría al óxido férrico con un 89.39%, seguido por el óxido de sodio Na₂O con un 3.8%.

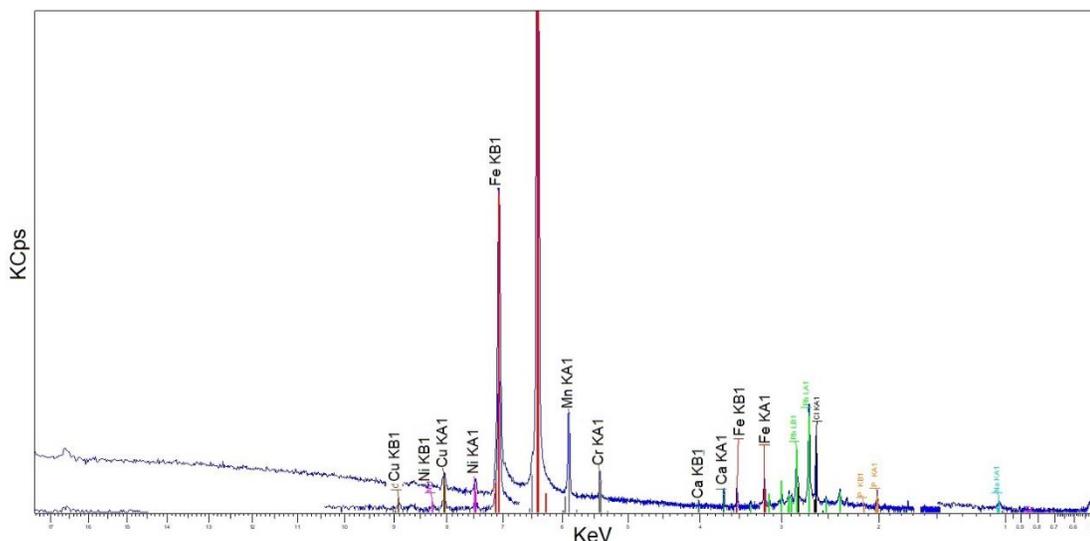


Figura 4.43 Patrón de rayos X correspondiente al etanol con 1% H₂O y 32 mg/l de NaCl.

Tabla 4.11 Resultados de las pruebas de fluorescencia de rayos X del acero en etanol con 1% H₂O 32mg/l NaCl.

1% H ₂ O 32 mg/l NaCl					
Compuesto	Z	Concentración	Intensidad	Error est.	Energía
Fe ₂ O ₃	26	89.39%	789.9	0.12%	6.4041
Na ₂ O	11	3.80%	0.1065	11.20%	1.041
Cl	17	3.47%	6.273	1.32%	2.6225
MnO	25	1.26%	11.29	1.00%	5.8989
P ₂ O ₅	15	0.85%	0.4822	4.97%	2.0137
SiO ₂	14	0.30%	0.09705	12.10%	1.74
CaO	20	0.23%	0.6038	4.44%	3.6918
Cr ₂ O ₃	24	0.19%	1.639	2.91%	5.4149
SO ₃	16	0.16%	0.1773	10.50%	2.3079
CuO	29	0.14%	0.2087	7.72%	8.0481
NiO	28	0.12%	0.1531	9.28%	7.4784
Nb ₂ O ₅	41	0.05%	1.094	8.24%	16.616
K ₂ O	19	0.03%	0.07407	17.20%	3.3139



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

En la figura 4.44 se presenta el patrón de fluorescencia de rayos X correspondiente al óxido resultante de la muestra de acero de llegada en etanol con 3%H₂O y 10 mg/l de NaCl y en la tabla 4.12 se resumen los resultados de los compuestos encontrados en el óxido, los cuales corresponden en su mayoría al óxido férrico con un 93.06%, seguido por el óxido de sodio Na₂O con un 1.49%.

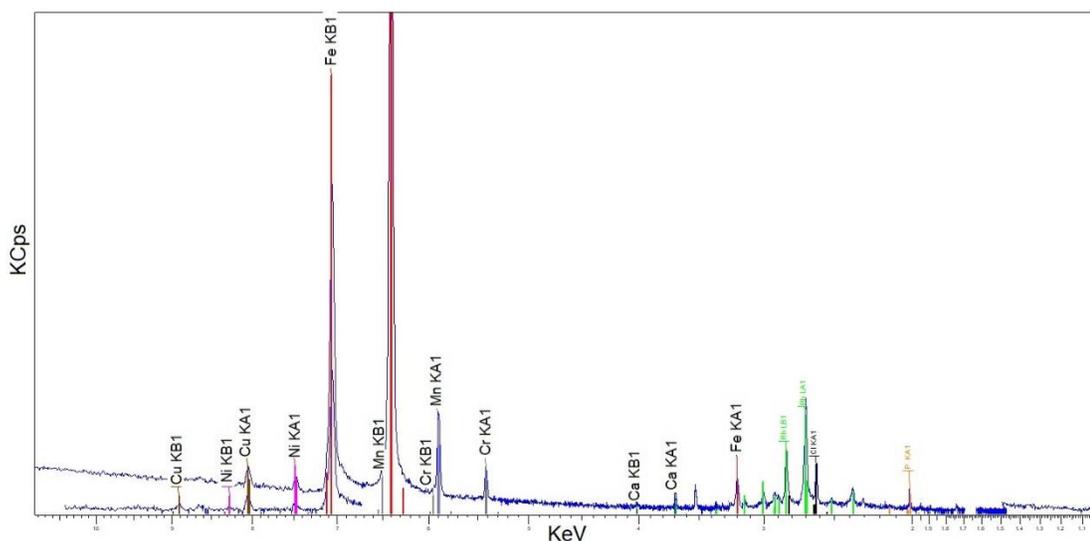


Figura 4.44 Patrón de rayos X correspondiente al etanol con 3%H₂O y 10 mg/l de NaCl.

Tabla 4.12 Resultados de las pruebas de fluorescencia de rayos X del acero en etanol con 3% H₂O 10mg/l NaCl.

3% H ₂ O 10 mg/l NaCl					
Copuesto	Z	Concentración	Intensidad	Error est.	Energía
Fe ₂ O ₃	26	93.06%	635.3	0.13%	6.4041
Cl	17	1.72%	2.4	2.18%	2.6225
Na ₂ O	11	1.49%	0.03295	24.60%	1.041
MnO	25	1.33%	9.326	1.11%	5.8989
P ₂ O ₅	15	1.25%	0.5432	4.61%	2.0137
CuO	29	0.27%	0.2913	6.39%	8.0481
CaO	20	0.26%	0.5468	4.65%	3.6918
Cr ₂ O ₃	24	0.23%	1.591	2.93%	5.4149
SO ₃	16	0.19%	0.1589	11.00%	2.3079
NiO	28	0.11%	0.1058	11.50%	7.4784
Nb ₂ O ₅	41	0.07%	1.111	8.37%	16.616
K ₂ O	19	0.03%	0.06368	20.30%	3.3139



En la figura 4.45 se presenta el patrón de fluorescencia de rayos X correspondiente al óxido resultante de la muestra de acero de llegada en etanol con 3% H₂O y 32 mg/l de NaCl y en la tabla 4.13 se resumen los resultados de los compuestos encontrados en el óxido, los cuales corresponden en su mayoría al óxido férrico con un 79.33%, seguido por el óxido de sodio Na₂O con un 9.01%.

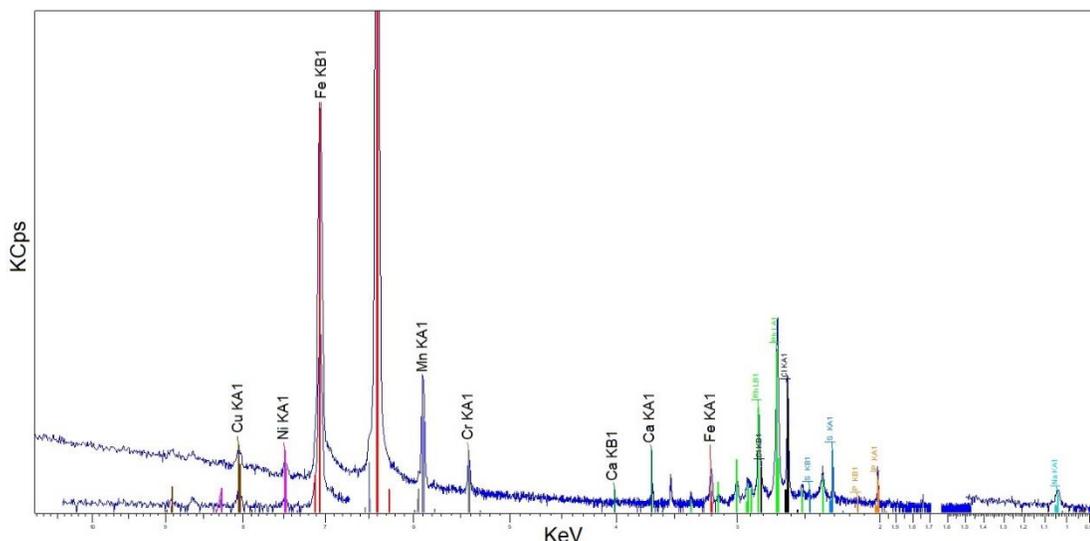


Figura 4.45 Patrón de rayos X correspondiente al etanol con 3% H₂O y 32 mg/l de NaCl.

Tabla 4.13 Resultados de las pruebas de fluorescencia de rayos X del acero en etanol con 3% H₂O 32mg/l NaCl.

3% H ₂ O 32 mg/l NaCl					
Compuesto	Z	Concentración	Intensidad	Error est.	Energía
Fe ₂ O ₃	26	79.33%	379.1	0.17%	6.4041
Na ₂ O	11	9.01%	0.1445	9.38%	1.041
Cl	17	6.30%	6.034	1.35%	2.6225
P ₂ O ₅	15	1.87%	0.5812	4.45%	2.0137
MnO	25	1.22%	5.755	1.42%	5.8989
SO ₃	16	0.81%	0.4835	5.31%	2.3079
SiO ₂	14	0.52%	0.09174	12.50%	1.74
CaO	20	0.40%	0.5353	4.65%	3.6918
Cr ₂ O ₃	24	0.20%	0.8803	4.13%	5.4149
CuO	29	0.18%	0.148	9.40%	8.0481
NiO	28	0.11%	0.08347	13.30%	7.4784
MoO ₃	42	0.05%	0.5786	15.50%	17.48
CoO	27	2 PPM	0.9185	4.82%	6.9306



En la figura 4.46 se presenta el patrón de fluorescencia de rayos X correspondiente al óxido resultante de la muestra de acero de llegada en etanol con 5% H₂O y 10 mg/l de NaCl y en la tabla 4.14 se resumen los resultados de los compuestos encontrados en el óxido, los cuales corresponden en su mayoría al óxido férrico con un 80.38%, seguido por el óxido de sodio Na₂O con un 7.55%.

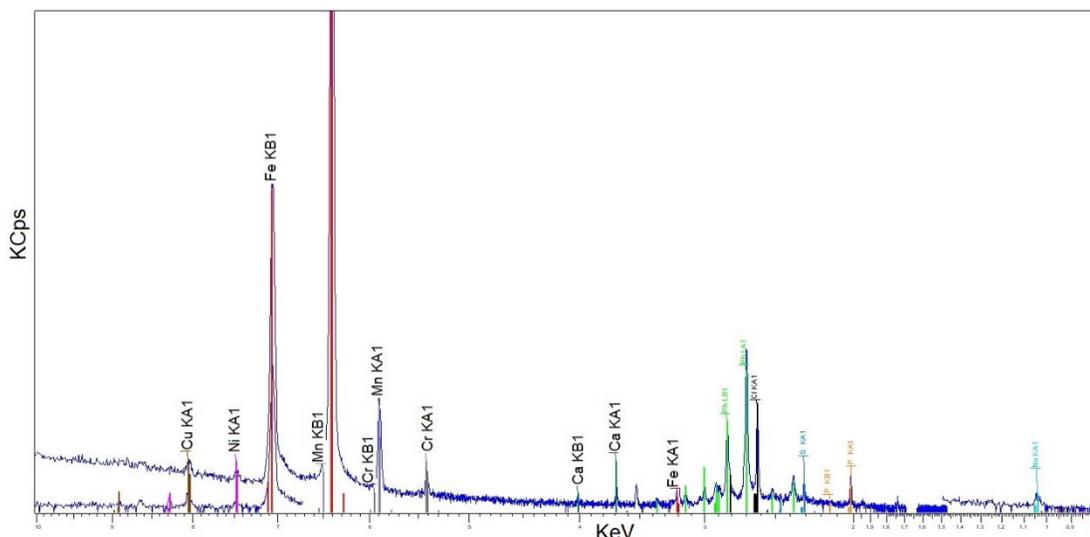


Figura 4.46 Patrón de rayos X correspondiente al etanol con 5% H₂O y 10 mg/l de NaCl.

Tabla 4.14 Resultados de las pruebas de fluorescencia de rayos X del acero en etanol con 5% H₂O 10mg/l NaCl.

5% H ₂ O 10 mg/l NaCl					
Compuesto	Z	Concentración	Intensidad	Error est.	Energía
Fe ₂ O ₃	26	80.38%	340	0.18%	6.4041
Na ₂ O	11	7.55%	0.1068	11.00%	1.041
Cl	17	6.13%	5.216	1.45%	2.6225
P ₂ O ₅	15	1.79%	0.4916	4.85%	2.0137
MnO	25	1.31%	5.467	1.46%	5.8989
SO ₃	16	0.67%	0.354	6.24%	2.3079
SiO ₂	14	0.64%	0.1011	11.80%	1.74
MgO	12	0.55%	0.04356	20.60%	1.2533
CaO	20	0.44%	0.5181	4.75%	3.6918
Cr ₂ O ₃	24	0.16%	0.6208	5.13%	5.4149
CuO	29	0.16%	0.1175	10.80%	8.0481
NiO	28	0.07%	0.04495	20.40%	7.4784



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

En la figura 4.47 se presenta el patrón de fluorescencia de rayos X correspondiente al óxido resultante de la muestra de acero de llegada en etanol con 5% H₂O y 32 mg/l de NaCl y en la tabla 4.15 se resumen los resultados de los compuestos encontrados en el óxido, los cuales corresponden en su mayoría al óxido férrico con un 85.35%, seguido por el óxido de sodio Na₂O con un 3.21%.

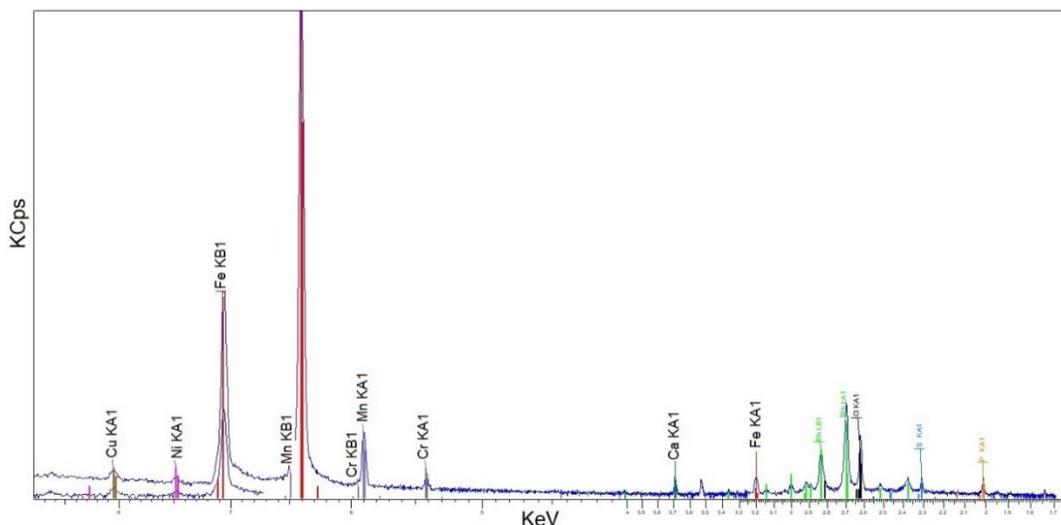


Figura 4.47 Patrón de fluorescencia de rayos X correspondiente al etanol con 5% H₂O y 32 mg/l de NaCl.

Tabla 4.15 Resultados de las pruebas de fluorescencia de rayos X del acero en etanol con 5% H₂O 32mg/l NaCl.

5% H ₂ O 32 mg/l NaCl					
Compuesto	Z	Concentración	Intensidad	Error est.	Energía
Fe₂O₃	26	85.35%	376.1	0.17%	6.4041
Cl	17	5.99%	5.444	1.41%	2.6225
Na₂O	11	3.21%	0.05177	16.80%	1.041
P₂O₅	15	1.96%	0.5744	4.45%	2.0137
MnO	25	1.32%	5.759	1.42%	5.8989
SO₃	16	0.75%	0.4219	5.66%	2.3079
CaO	20	0.44%	0.5544	4.52%	3.6918
SiO₂	14	0.41%	0.06947	14.90%	1.74
CuO	29	0.16%	0.1217	10.50%	8.0481
Cr₂O₃	24	0.15%	0.6231	5.12%	5.4149
NiO	28	0.05%	0.03286	25.60%	7.4784
ZnO	30	0.05%	0.2038	20.10%	8.6392
MoO₃	42	0.04%	0.4042	19.50%	17.48



En la tabla 4.16 se resumen los compuestos más relevantes encontrados en el óxido en las diferentes condiciones, donde se puede observar que el acero de llegada en etanol con 3% H₂O y 10 mg/l NaCl presentó el mayor contenido de óxido férrico (Fe₂O₃) y el menor porcentaje se encontró en el acero de llegada en etanol con 3% H₂O y 32 mg/l NaCl, aunque esta diferencia no es muy grande, ya que es de tan solo 13.73%, la cual no se observó que afectara a la resistencia del acero al SCC en etanol. Por otro lado la mayor concentración de Na₂O se presentó en la condición de llegada en 3% H₂O y 32 mg/l NaCl y la menor se presentó en la condición de llegada en 3% H₂O y 10 mg/l NaCl.

Tabla 4.16 Resumen de los compuestos más relevantes encontrados en el óxido en las diferentes condiciones en estudio.

Compuesto	1% H ₂ O 10	1% H ₂ O 32	3% H ₂ O 10	3% H ₂ O 32	5% H ₂ O 10	5% H ₂ O 32
	mg/l NaCl					
	Concentración					
Fe ₂ O ₃	86.43%	89.39%	93.06%	79.33%	80.38%	85.35%
Na ₂ O	4.83%	3.80%	1.49%	9.01%	7.55%	3.21%
Cl	4.72%	3.47%	1.72%	6.30%	6.13%	5.99%
P ₂ O ₅	1.29%	0%	1.25%	1.87%	1.79%	1.96%
MnO	1.18%	1.26%	1.33%	1.22%	1.31%	1.32%

4.7 Discusión de resultados.

Se han realizado muchas investigaciones en aceros microaleados concernientes al fenómeno de stress corrosion cracking (SCC), en las cuales se ha reportado que en medios etanolicos dos de los principales compuestos causantes del fenómeno son el NaCl y el H₂O, los cuales propician el inicio de grietas [1] [106] [107] [108] [109]. De igual manera existen numerosos mecanismos propuestos para explicar el fenómeno de SCC, tales como fragilización por hidrógeno, clivaje inducido por adsorción, movilidad atómica superficial, ruptura de película, disolución acelerada por esfuerzo, clivaje inducido por película, y mecanismos de plasticidad superficial localizados [110]



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

[111] [112] [113]. La principal incógnita es si el acero microaleado API X-70 motivo de este estudio es susceptible al fenómeno de SCC y los mecanismos a los cuales está sujeto, para lo cual se realizaron diferentes pruebas descritas en las secciones anteriores.

El objetivo principal al diseñar aceros microaleados es desarrollar una buena combinación de propiedades mecánicas (alta resistencia y buena tenacidad) en condición de laminado, lo que permite reducir la cantidad de material requerido, reducir el peso en aplicaciones específicas, fabricación mecánica más efectiva y reducción de costos. Estos aceros pueden alcanzar la misma resistencia que los aceros trabajados en frío (los cuales tienen baja ductilidad) y producir propiedades mecánicas similares a los aceros templados enfriados por aire. El acero de llegada presentó una estructura ferrítica acicular con presencia de fases secundarias de bainita superior [89], la cual es propiciada por un tratamiento termomecánico, lo que le confiere muy buenas propiedades mecánicas de llegada. B. Dutta et al. estudió el efecto del endurecimiento de la austenita en un acero microaleado API 5L-X80 (similar al acero estudiado en el presente trabajo), durante y al final del procesamiento termomecánico, así como en la microestructura final después del enfriamiento [114]. Observó que los granos de ferrita son más finos y más equiaxiales cuando la austenita se deforma severamente durante la laminación final; sin embargo, cuando el porcentaje de deformación es menor, se genera una gran cantidad de estructuras aciculares debido a la precipitación de (Ti, Nb) (C, N) con tamaños de partículas alrededor de 4–6 nm, mejorando el equilibrio entre las propiedades mecánicas, alcanzando esfuerzos de fluencia de hasta 840 MPa. A partir de las propiedades del acero de llegada se observó un aumento en la resistencia debido a los tratamientos térmicos de envejecido, ya que los elementos microaleantes promueven endurecimiento por precipitación [115], ya que es bien sabido que el Nb lo mejora [116]. El efecto de endurecimiento por precipitación puede incrementarse mediante la adición de Ti y Mo debido



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

a la precipitación de (Ti, Mo) C [117], ya que son térmicamente más estables por ser más homogéneos y pequeños. De igual manera el tratamiento de envejecido promueve un cambio en la cantidad de precipitados, los cuales son formados a partir de microaleantes presentes en solución sólida remanente en la matriz del acero, aumentando su número y confiriéndole mayor resistencia al acero (mayor UTS). Otro mecanismo que contribuye a este aumento del UTS es una probable redistribución, lo cual es sabido que al encontrarse los precipitados distribuidos de forma más uniforme y sin aglomeraciones contribuyen a este aumento de la resistencia del material. De igual manera es probable que un cambio en la morfología de los precipitados contribuya al aumento del UTS, ya que precipitados de menor tamaño y con forma esférica tienden a aumentar la resistencia del material. Por otro lado el aumento en la ductilidad en todas las condiciones de tratamiento térmico se encuentra atribuido al cambio en la morfología del grano ferrítico, el cual se modificó de ser alargado debido al procesamiento termomecánico a un grano más equiaxiado, lo que suaviza la matriz, confiriéndole mayor ductilidad y elevando su límite elástico.

Las fractografías realizadas en todas las condiciones revelaron una morfología dúctil con una alta reducción de área y presencia de hoyuelos, así como coalescencia de micro-huecos, que son típicos en fracturas de tipo dúctil, los cuales causan la fractura mediante un mecanismo de coalescencia de huecos.

Las pruebas de dilatometría se han usado en el ámbito científico para medir el cambio longitudinal con respecto al tiempo y la temperatura, y de esta manera determinar las temperaturas críticas de transformación de fase en materiales metálicos [118]. La aplicabilidad de la dilatometría en la investigación de transformación de fase se debe al cambio del volumen específico de una muestra durante una transformación de fase. Cuando un material sufre un cambio de fase, la estructura reticular cambia y esto es acompañado de un cambio en el volumen específico [119]. Esta técnica se usa ampliamente para



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

estudiar el comportamiento de transformación de los aceros durante el calentamiento continuo, el enfriamiento y la retención isotérmica. Al registrar las transformaciones que tienen lugar en una variedad de condiciones, es posible presentar los resultados en gráficas de temperatura vs delta L, que muestra las temperaturas de formación de los componentes microestructurales que pueden obtenerse para una determinada condición de enfriamiento o calentamiento mediante un análisis de regresión lineal. El acero API X-70 presentó un cambio de fase correspondiente a la temperatura crítica AC1s a los 748 °C para una velocidad de calentamiento de 25 °C/min y aumenta con respecto al aumento de la velocidad de calentamiento, 771 °C para 35 °C/min y 778 °C para 45 °C/min, esto se encuentra relacionado con la cinética de formación de la austenita, debido a que la rapidez de crecimiento es una función exponencial de la temperatura, esto quiere decir que entre mayor es la temperatura mayor será la rapidez de crecimiento, debido a la difusión de los elementos de aleación [120]. La difusión de cualquier tipo de átomo, ya sea sustitucional o intersticial, se favorece por el incremento de la temperatura, debido al aumento de la energía interna, de ahí que la rapidez de crecimiento se incremente al aumentar la velocidad de calentamiento [99]. Por otro lado, con respecto a la rapidez de nucleación se conocen dos comportamientos en función de la velocidad de calentamiento: 1) cuando la velocidad es menor a 20°C/min; la rapidez de nucleación es directamente proporcional a la velocidad de calentamiento y 2) cuando la velocidad es superior a los 20°C/min; la rapidez de nucleación se vuelve inversamente proporcional [121], que para fines de la investigación realizada en este trabajo corresponde al segundo tipo de comportamiento, ya que las tres condiciones de calentamiento se encontraron por encima de 20 °C/min. Esto indica que la rapidez de nucleación alcanza un valor máximo a una cierta rapidez y después disminuye. La rapidez de nucleación, al igual que la rapidez de crecimiento, es función de la temperatura y se incrementa a medida a que ésta aumenta. Como se pudo observar en los resultados a 45 °C/min, se observó una



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

disminución en la rapidez de nucleación, la cual puede estar asociada a un cambio en el mecanismo de crecimiento de la austenita o a una disminución de los sitios de nucleación. Los resultados de dilatometría concuerdan con los resultados de análisis micrográfico, donde no se observó cambio de fase para las dos condiciones de envejecido, puesto que las temperaturas de envejecido se encontraron por debajo de las temperaturas de cambio de fase reportadas en el análisis dilatométrico, por el contrario, las pruebas dilatométricas isotérmicas mostraron un cambio en el volumen de la probeta, lo cual al no estar relacionado con un cambio de fase se puede relacionar con un cambio en la morfología y la cantidad de precipitados presentes en la matriz del acero. Los microaleantes presentes en solución sólida tienden a precipitar, desplazarse y cambiar su morfología. Ya que el acero aumentó su resistencia esto indica que es muy probable que los precipitados se distribuyeran de manera uniforme, así como mantener una morfología esférica, lo que contribuiría al aumento de las propiedades mecánicas del acero.

Uno de los métodos más usados para la determinación del fenómeno del SCC son las pruebas SSRT, las cuales pueden dar un acercamiento al comportamiento del fenómeno mediante la carga mecánica en medio corrosivo. El acero X-70 de llegada y ambos tratamientos de envejecido mostraron una reducción de área muy baja, lo que denota una alta resistencia al fenómeno SCC. Hay estudios que han demostrado la presencia del fenómeno SCC en ciertas composiciones de acero microaleado en diferentes medios de etanol, que atribuyen la susceptibilidad del material a la fuente de etanol, donde el etanol de maíz se considera un factor que aumenta la susceptibilidad y, por el contrario, el etanol de caña muestra inmunidad al SCC [6].

Según los datos obtenidos en las pruebas de SSRT en este trabajo, el acero X-70 estudiado demostró ser inmune al SCC en el etanol de maíz debido a que los elementos microaleantes del acero inhiben la disolución anódica al



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

retrasar la ruptura de la capa pasiva [102], ya que presentan bajos potenciales de corrosión y no se observan avance en las picaduras, una de las principales causas del inicio de grietas [122]. No se encontró evidencia de fracturas causadas por el medio en las fractografías, lo cual es una clara indicación de que el acero X-70 en estudio no sufrió fragilización debido al SCC, si no que las fracturas se debieron enteramente a un proceso de coalescencia de microhuecos, los cuales causan una fractura de tipo dúctil, provocando un alto porcentaje de reducción de área en la zona de fractura.

Las pruebas de polarización potenciodinámica nos dan un acercamiento al entendimiento de los mecanismos que rigen la corrosión en materiales metálicos, lo cual contribuye a la comprensión del comportamiento del acero estudiado en el medio etanólico. Es bien sabido que dos de los principales compuestos que aumentan la severidad del SCC son el NaCl y el H₂O los cuales se variaron e la composición del etanol para determinar si estos podían provocar SCC en esta aleación ya que las pruebas de SSRT mostraron que el acero API X-70 estudiado era altamente resistente a la fragilización por SCC en etanol de maíz. La velocidad de corrosión para esta composición de acero fue muy baja, debido al hecho de que los elementos de aleación presentes en la composición del acero X-70 en estudio promueven una corrosión uniforme sin presencia de picaduras, así como una baja tasa de corrosión, aun con el aumento en la concentración del NaCl y el H₂O, a diferencia de otros autores, que muestran que para otras composiciones de aceros microaleados, el aumento de la concentración de estos compuestos aumenta la densidad de la corriente anódica [105].

Del mismo modo, se realizaron duplicados de las pruebas de polarización potenciodinámica a una velocidad de barrido más baja para observar la variación del I_{corr} donde se encontró una variación menor que un orden de magnitud con respecto al I_{corr} en la misma condición respectivamente, lo que



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

respalda los resultados de una baja susceptibilidad al SCC en los medios estudiados [123].

De los resultados obtenidos en las pruebas de polarización potenciodinámica se observó que el cambio de valor correspondiente a I_{corr} en ningún caso excedió un orden de magnitud. Basado en el criterio expuesto en la sección se infiere que el acero X-70 no es susceptible a fallar por SCC debido al mecanismo de disolución anódica.

Las pruebas de fluorescencia de rayos X nos ayudan a obtener la composición química, así como los compuestos presentes. Existen muchos tipos de óxidos que pueden presentarse en los aceros microaleados, de los cuales se ha reportado que en presencia de etanol los más relevantes son el Fe_2O_3 (óxido férrico), Fe_3O_4 y el acetato de hierro ($Fe(CH_3OO)_2$). Estos óxidos pueden ser solubles o protectores en etanol, I Samusawa realizó investigación sobre la solubilidad del óxido de hierro y el acetato de hierro en etanol y encontró que el acetato de hierro es el compuesto con mayor solubilidad y por el contrario los óxidos de hierro Fe_2O_3 y Fe_3O_4 , los cuales son considerados productos de corrosión en etanol demostraron tener una muy baja solubilidad, lo que los vuelve óxidos protectores [105]

Se descubrió que la capa de óxido formada era principalmente Fe_2O_3 , que se sabe tiene un factor de disolución muy bajo en medios etanolicos, a diferencia del acetato de hierro ($Fe(CH_3OO)_2$), que es un producto de corrosión altamente soluble en etanol (hasta 40 veces mayor que Fe_2O_3) y su presencia se ha reportado en otros aceros microaleados con diferentes composiciones químicas [105]. Con estos resultados podemos inferir que la alta resistencia al fenómeno de SCC en etanol del acero microaleado API X-70 se encuentra relacionado con la formación de un óxido protector (Fe_2O_3) el cual retarda la disolución anódica y no permite la formación de picadura.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CAPÍTULO 5.

CONCLUSIONES FINALES.



Capítulo 5 Conclusiones finales.

Debido al proceso termomecánico el acero API X-70 mostró una microestructura constituida por una matriz de ferrita acicular con presencia de fases secundarias de bainita superior [89], con granos alargados, confiriéndole una buena resistencia inicial evaluada en el sentido longitudinal de la laminación.

Ninguno de los tratamientos térmicos cambió la fase del acero, aunque presentaron una pequeña variación en el tamaño de grano, así como en su morfología.

El mayor aumento de tamaño promedio se presentó en el tratamiento térmico de temple y revenido a 730°C, y para todas las condiciones de temple y revenido se observó un cambio en la morfología del grano, cambiando de granos alargados a granos equiaxiales.

Los valores de E_{corr} se mantuvieron muy similares para el acero de llegada en etanol de maíz.

El acero con tratamiento de envejecido de 30 minutos y 1 hora presentó valores E_{corr} idénticos.

Se observó pasivación para la condición de llegada en todas las concentraciones, excepto para 5% de H₂O 32 mg/l de NaCl.

Los tratamientos de envejecido aumentaron el UTS en ambos casos, y para las condiciones de temple y revenido en los tres casos se reporta una disminución de la resistencia y un aumento de la ductilidad, causada por una probable relajación de esfuerzos.

El tratamiento térmico aumentó la ductilidad en ambos casos de envejecido, debido a una disminución de esfuerzos de la matriz del acero.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Para esta composición de acero en particular en estos medios no se observó presencia de grietas ni disminución en la ductilidad en pruebas SSRT, lo que sugiere una alta resistencia al fenómeno de SCC en etanol de maíz.

El % de RA permaneció en todos los casos en valores altos, indicativo de una alta ductilidad.

Se determinó que la capa de óxido está compuesta principalmente por Fe_2O_3 , lo que sugiere que este óxido es el responsable de la alta resistencia del acero en estudio al fenómeno de SCC en etanol de maíz debido a su baja solubilidad en el medio.



Bibliografía.

- [1] L. Cao, G. S. Frankela y N. Sridhar, «Effect of chloride on stress corrosion cracking susceptibility of carbon steel in simulated fuel grade ethanol,» *Electrochim. Acta*, n° 104, pp. 255-266, 2013.
- [2] R. Singh, «Ethanol corrosion in pipelines,» *Mater. Performance*, vol. 48, pp. 53-55, 2009.
- [3] N. Sridhar, «Study examines ethanol pipelines for cracking potential,» *Mater. Performance*, vol. 46, p. 18, 2007.
- [4] J. O. B. Canterle, P. M. Moraes, T. R. Strohaecker, C. E. F. Kwietniewski, G. S. Pimenta y I. P. Baptista, «Evaluation of the Steel API X70 Embrittlement in Different Ethanol Environments,» *NACE International*, pp. 6-10, 2016.
- [5] J. Beavers y N. Sridhar, «Effects of steel microstructure and ethanol-gasoline blend ratio on SCC of ethanol pipelines,» *NACE*, 2009.
- [6] J. O. Breitenbach, T. S. Renck, P. M. Moraes, C. E. Fortis Kwietniewski, T. R. Strohaecker, G. S. Pimenta y I. Palmieri Baptista, «EVALUATION OF STRESS CORROSION CRACKING SUSCEPTIBILITY OF THE API 5L X70 STEEL IN CORN AND SUGAR CANE ETHANOL ENVIRONMENTS,» *ASME 34th International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering, Newfoundland, Canada*, 2015.
- [7] J. O. Breitenbach, T. S. Renck, C. E. F. Kwietniewski, T. R. Strohaecker, G. S. Pimenta, I. P. Baptista y M. Araujo, «Evaluation of the Notch Influence on the Stress Corrosion Cracking Susceptibility of the API 5L X70 Steel in Ethanol,» *Corrosion*, vol. 70, n° 9, pp. 907-914, 2014.
- [8] R.W. Staehle, «Critical Analysis of "Tight Cracks"». en P King and T Allen, editores, Canadian Nuclear Society - 13th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems,» *Symp on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactors*, p. 1877-1957, 2007.
- [9] E.M. Gutman, «An Inconsistency in "Film Rapture Model" of Stress Corrosion,» *Corrosion Science*, vol. 49, pp. 2289-2302, 2007.
- [10] H.L. Logan, «Film-rupture mechanism of stress corrosion,» *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 48, n° 2, pp. 99-105, 1952.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

- [11] R.B. Mears, R.H. Brown y E.H. Dix Jr, «Symposium on stress corrosion cracking of metals,» de *ASTM-AIME, ASTM*, Philadelphia, EUA, 1944.
- [12] R.C. Newman y C. Healey, «Stability, Validity, and Sensitivity to Input Parameters of the Slip-Dissolution Model for Stress Corrosion Cracking,» *Corrosion Science*, vol. 49, pp. 4040-4050, 2007.
- [13] D.A. Vermilyea, «A theory for the Propagation of Stress Corrsion Cracks in Metals,» *Journal of the Elctrochemical Society*, vol. 119, pp. 405-407, 1972.
- [14] P.L. Andresen y F.P. Ford, «Life Prediction by Mechanistic Modeling and System Monitoring of Environmental Cracking of Iron and Nickel Alloys in Aqueous Systems,» *Materials Science and Engeneering*, vol. 103, pp. 167-184, 1988.
- [15] F.P. Ford y P.L. Andresen, «Development and use of a Predictive Model of Crack Propagation in 304/316L, A533B/A508 and Inconal 600/182 Alloys in 288°C Water,» de *3rd International Conference on Degradation of Materials in Nuclear Power Industry*, 1987.
- [16] F.P. Ford, D.F. Taylor, P.L. Andresen y R.G. Balinger, «Environmentally Controlled Cracking of Stainless and Low Alloy Steels in Light Water Reactor Environments,» de *Technical report, EPRI*, 1987.
- [17] F.P. Ford y P.L. Andresen, «The Theoretical Prediction of the Effect of system Variables on the Cracking of Stainless Steel and its use in Design,» *Corrosion*, vol. 83, 1987.
- [18] P.L. Andresen y F.P. Ford, «Modelling and Life Prediction of Stress Corrosion Cracking in Sensitized Stainless Steel in High Temperature Water,» de *Proc. Symp. on Predictive Capabilities in Environmentally Assisted Cracking. ASME*, 1985.
- [19] F.P. Ford, «Stress Corrosion Cracking,» de *Corrosion Processes*, NY, USA, Elsevier Science Pub., Co., 1982.
- [20] D.A. Jones, «A Unified Mechanism of Stress Corrosionand Corrosion Fatigue Cracking,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 16, pp. 1133-1142, 1985.
- [21] Z. Lu y T. Shoji, «Unified interpretation of crack Growth Rates of Ni-Base Alloys in LWR Environments,» *Journal of Pressure Vessel Technology (Trans. ASME)*, vol. 128, pp. 318-327, 2006.
- [22] K. Sieradzki, «Atomistic and micromechanical modeling aspects of environment-induced cracking of metals,» *Environment-Induced Cracking of Metals, NACE*, pp. 125-137, 1990.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

- [23] A. Turnbull, «Modelling of Environment Assisted Cracking,» *Corrosion Science*, vol. 34, pp. 821-960, 1993.
- [24] M.M. Hall Jr, «An Alternative to the Shoji Crack Tip Strain Rate Equation,» *Corrosion Science*, vol. 50, pp. 2902-2905, 2008.
- [25] M.M. Hall Jr, «Critique of the Ford-Andresen Film Rapture Model for Aqueous Stress Corrosion Cracking,» *Corrosion Science*, vol. 51, pp. 1103-1106, 2009.
- [26] M.M. Hall Jr, «Film Rapture Model for Aqueous Stress Corrosion Cracking Under Constant and Variable Stress Intensity Factor,» *Corrosion Science*, vol. 51, pp. 225-233, 2009.
- [27] M. Vankeerberghen, G. Weyns, S. Gavrillov, B. Martens y J. Deconinck, «Crack Propagation Rate Modelling for 316SS exposed to PWR-relevant Conditions,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 384, pp. 274-285, 2009.
- [28] K. Sieradzki y R.C. Newman, «Brittle Behavior of Ductile Metals during Stress Corrosion Cracking,» *Philosophical Magazine*, vol. 51, pp. 95-132, 1985.
- [29] F. Friedersdor y K. Sieradzki, «Film-induced Brittle Intergranular Cracking of Silver-Gold alloys,» *Corrosion*, vol. 52, pp. 331-336, 1996.
- [30] K. Sieradzki y R.C. Newman, «Stress Corrosion Cracking,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 48, pp. 1101-1113, 1987.
- [31] J.R. Galvele, «A Stress Corrosion Cracking Mechanism based on Surface Mobility,» *Corrosion Science*, vol. 27, nº 1, p. 1987, 1-33.
- [32] J.C. Scully, «The interaction of strain-rate and repassivation rate in stress corrosion crack propagation,» *Corrosion Science*, vol. 20, nº 8-9, pp. 997-1016, 1980.
- [33] J.C. Scully y T.A. Adepoju, «Stress corrosion crack propagation in a TiO alloy in aqueous and methanolic solutions,» *Corrosion Science*, vol. 17, nº 10, p. Corrosion Science, 1977.
- [34] F.D. de Moraes, F.L. Bastian y J.A. Ponciano, «Influence of dynamic straining on hydrogen embrittlement of UNS-G41300 and UNS-S31803 steels in a low H₂S concentration environment,» *Corrosion Science*, vol. 47, nº 6, pp. 1325-1335, 2005.
- [35] M. Henthorne, «The Slow Strain Rate Stress Corrosion Cracking Test - a 50 Year Retrospective,» *Corrosion*, vol. 72, nº 12, pp. 1488-1518, 2016.
- [36] P.M. Scott y M. Le Calvar, «Some possible mechanisms of intergranular stress corrosion cracking of Alloy 600 in PWR primary water,» de *6th International*



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, paginas 657-667, 1993.

- [37] J.L. Meijering, «On the diffusion of oxygen through solid iron,» *Acta Metallurgica*, vol. 3, nº 2, pp. 157-162, 1955.
- [38] R.B. Rebak y Y. Szklarska-Smialowska, «The mechanism of Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High Temperature Water,» *Corrosion Science*, vol. 38, nº 6, pp. 971-988, 1996.
- [39] L.E. Thomas y S.M. Bruemmer, «Insights into environmental degradation mechanisms from analytical transmission electron microscopy of scc cracks,» de *Proceedings of the 9th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, pages 41-47, 1999.*
- [40] A.J. McEvily y I. Le May, «Hydrogen-assisted cracking,» *Materials Characterization*, vol. 26, pp. 253-268, 1991.
- [41] J.E. Truman, «The influence of chloride content, pH and temperature of test solution on the occurrence of stress corrosion cracking with austenitic stainless steel,» *Corrosion Science*, vol. 17, pp. 737-746, 1977.
- [42] J.N. Wanklyn y P.J. Jones, «The aqueous corrosion of reactor metals,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 6, pp. 291-329, 1962.
- [43] S.M. Bruemmer y L.E. Thomas, «High-Resolution Characterization of Stress Corrosion Cracks in Austenitic Stainless Steel from Crack Growth Tests in BWR Simulated Environments,» de *R Allen, P J King, and L Nelson, editors, Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System - Water Reactors, 2005.*
- [44] S. Lozano-Perez, T. Yamada, T. Terachi, M. Schröder, C.A. English, G.D.W. Smith, C.R.M. Grovenor y B.L. Eyre, «Multi-scale Characterization of Stress Corrosion Cracking of Cold-Worked Stainless Steels and the Influence of Cr Content,» *Acta Materialia*, vol. 57, pp. 5361-5381, 2009.
- [45] T. Terachi, K. Fujii y K. Arioka, «Microstructural Characterization of SCC Crack tip and Oxide Film for SUS316 Stainless Steel in Simulated PWR Water at 320°C,» *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 42, pp. 225-232, 2005.
- [46] K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi y T. Miyamoto, «Temperature, Potential and Sensitization Effects on Intergranular Crack Growth and Crack-Tip Appearance of Cold Worked 316,» de *13th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Whistler, British Columbia, Paper 3, 2007.*



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

- [47] S. Lozano-Perez y L.C. Gontard, «Understanding Stress Corrosion Cracking with Electron Tomography,» *Journal of Microscopy and Microanalysis*, vol. 14, pp. 642-643, 2008.
- [48] D.D. MacDonald y M. Urquidi-MacDonald, «A Coupled Environment Model for Stress Corrosion Cracking in Sensitized Type 304 Stainless Steel in LWR Environments,» *Corrosion Science*, vol. 32, pp. 51-81, 1991.
- [49] M.P. Manahan, D.D. MacDonald y A.J. Peterson, «Determination of the fate of the Current in the Stress Corrosion Cracking of sensitised type 304SS in High Temperature Aqueous Systems,» *Corrosion Science*, vol. 37, pp. 189-208, 1994.
- [50] M. Kamaya y T. Haruna, «Crack Initiation Model for Sensitized 304 Stainless Steel in High Temperature Water,» *Corrosion Science*, vol. 48, pp. 2442-2456, 2006.
- [51] M. Kamaya y T. Haruna, «Influence of Local Stress on Initiation Behavior of Stress Corrosion Cracking for Sensitized 304 Stainless Steel,» *Corrosion Science*, vol. 49, pp. 3303-3324, 2007.
- [52] S. Rahimi, D.L. Engelberg, J.A. Duff y T.J. Marrow, «In situ observation of intergranular crack nucleation in a grain boundary controlled austenitic stainless steel,» *Journal of Microscopy*, vol. 233, pp. 423-431, 2009.
- [53] W.H. Hatfield, «The Mechanism of Failure of Metals from Internal Stress,» *Transactions of the Faraday Society*, vol. 17, pp. 36-46, 1921.
- [54] O. Raquet, E. Herms, F. Vaillant, T. Couvant y J-M. Boursier, «SCC of Cold-Worked Austenitic Stainless Steels in PWR Conditions,» de *T R Allen, P J King, and L Nelson, editors, Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, 1049-1059,*, 2005.
- [55] L. Tribouilloy, F. Vaillant, J-M. Olive, M. Puigalli, L. Legras, T. Couvant, J-M. Boursier, Y. Rouillon y C. Amzallag, «Stress Corrosion Cracking on cold-worked Austenitic Stainless Steels in PWR Environment,» de *13th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, Whistler, British Columbia, 2007.
- [56] S.W. Sharkawy, Z. Xia y Z. Szklarska-Smialowska, «Stress corrosion cracking of AISI 304 and 316 stainless steels in lithiated water at 350°C,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 195, nº 12, pp. 184-190, 1992.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

- [57] Z. Szklarska-Smialowska, Z. Xia y S.W. Sharkawy, «Comparative Studies of SCC in Two Austenitic Stainless Steels and Alloy 600 on Exposure to Lithiated Water at 350°C,» *Corrosion*, vol. 48, pp. 455-462, 1992.
- [58] A. Demirbas, «Global biofuel strategies,» *Energy Educ Sci Technol*, vol. 17, p. 33–63, 2006.
- [59] M.F. Demirbas y M. Balat, «Recent advances on the production and utilization trends of bio-fuels: a global perspective,» *Energy Convers Manage*, vol. 47, p. 71–81, 2006.
- [60] C.S. Chen, Y.W. Lai y C.J. Tien, «Partitioning of aromatic and oxygenated constituents into water from regular and ethanol-blended gasolines,» *Environ Pollut*, vol. 156, p. 88–96, 2008.
- [61] A. Demirbas, «Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines,» *Chemistry and materials science. London: Springer*, 2008.
- [62] A. Demirbas y K. Dincer, «Sustainable green diesel: a futuristic view,» *Energy Sources Part A*, vol. 30, nº 12, p. 33–41, 2008.
- [63] M. Balat, «Global bio-fuel processing and production trends,» *Energy Explor Exploit*, vol. 25, p. 195–218, 2007.
- [64] D.J. Stevens, M. Wörgetter y J. Saddler, «Biofuels for transportation: an examination of policy and technical issues,» *IEA Bioenergy Task 39, Liquid Biofuels Final Report 2001–2003, Paris*, 2004.
- [65] K. Ericsson y L.J. Nilsson, «International biofuel trade—a study of the Swedish import.,» *Biomass Bioenergy*, vol. 26, nº 2, p. 5–20, 2004.
- [66] C. Jull, P.C. Redondo, V. Mosoti y J. Vapnek, «Recent trends in the law and policy of bioenergy production, promotion and use,» *Legislative Study 95, Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO, Rome*, 2007.
- [67] B.D. Yacobucci y R. Schnepf, «Ethanol and biofuels: agriculture, infrastructure, and market constraints related to expanded production,» *CRS Report, Washington, DC: Congressional Research Service, RL33928, March 16*, 2007.
- [68] S.K. Hoekman, «Biofuels in the US – challenges and opportunities,» *Renew Energy*, vol. 34, p. 4–22, 2009.
- [69] M.J. Jank, G. Kutas, L.F. Amaral y A.M. Nassar, «EU and US policies on biofuels: potential impacts on developing countries. GMF study, The German Marshall Fund, Washington, DC,» 2007.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

- [70] M. Kojima, D. Mitchell y W. Ward, «Considering trade policies for liquid biofuels,» *Energy Sector Management Assistance Program, Special Report 004/07, World Bank, Washington, DC, 2007.*
- [71] C.E. Behrens y C. Glover, «Gasoline prices: issues for the 110th Congress,» *Congressional Research Service Report, RL33521, Washington, DC, February 4, 2008.*
- [72] «Renewable Energy Network for the 21st Century (REN21). Renewable 2007 Global Status Report. Paris: REN21 Secretariat and Washington, DC: Worldwatch Institute,» 2008.
- [73] A. Demirbas, «Producing and using bioethanol as an automotive fuel,» *Energy Sources Part B*, vol. 2, p. 391–401, 2007.
- [74] «Renewable Energy Network for the 21st Century (REN21). Renewable 2006 Global Status Report. Paris: REN21 Secretariat and Washington, DC: Worldwatch Institute,» 2007.
- [75] «Greenergy International Limited. Bioethanol – a greenergy perspective. London,» 2007.
- [76] C.R. Seelke y B.D. Yacobucci, «Ethanol and other biofuels: potential for US–Brazil energy cooperation,» de *CRS Report for Congress, Order Code RL34191, Washington, DC, September 27, 2007.*
- [77] S. Tokgoz, «The impact of energy markets on the EU agricultural sector,» de *Proceedings of the 12th congress of the european association of agricultural economists – EAAE 2008, Ghent, Belgium, August 26–29, 2008.*
- [78] A. Zarzycki y W. Polska, «Bioethanol production from sugar beet – European and polish perspective,» de *The first TOSSIE workshop on technology improvement opportunities in the Europea sugar industry, Ferrara, Italy, January 25–26, 2007.*
- [79] A. Demirbas y S. Karslioglu, «Biodiesel production facilities from vegetable oils and animal fats,» *Energy Sources Part A*, vol. 29, n° 1, p. 33–41, 2007.
- [80] M. Balat, «New biofuel production technologies,» *Energy Educ Sci Technol*, vol. 22, n° 1, p. 47–61, 2009.
- [81] A. Demirbas, «Bioethanol from cellulosic materials: a renewable motor fuel from biomass,» *Energy Sources Part A*, vol. 27, n° 3, p. 27–37, 2005.
- [82] H.L. MacLean y L.B. Lave, «Evaluating automobile fuel/propulsion system technologies,» *Prog Energy Combust Sci*, vol. 29, p. 1–69, 2003.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

- [83] A. Demirbas, «The importance of bioethanol and biodiesel from biomass,» *Energy Sources Part B*, vol. 3, nº 1, p. 77–85, 2008.
- [84] M. Wang, C. Saricks y D. Santini, «Effects of fuel ethanol use on fuel-cycle energy and greenhouse gas emissions,» *Argonne (IL): Argonne National Laboratory*, 1999.
- [85] J. Malça y F. Freire, «Renewability and life-cycle energy efficiency of bioethanol and bio-ethyl tertiary butyl ether (bioETBE): assessing the implications of allocation,» *Energy*, vol. 31, nº 33, p. 62–80, 2006.
- [86] «Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials,» *ASTM E8*, 2012.
- [87] J. Trzaska y L.A. Dobrzanski, «Modelling of CCT diagrams for engineering and constructional steels,» *Journal of Materials Processing Technology*, pp. 504-510, 2007.
- [88] «Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking, ASTM G 129,» 2000.
- [89] L. Aaronson, H. I., Abraham, J. K., N.R. Adsit, S. M. Allen y P. Ambalal, «ASM Handbook Metallography and Microstructures vol. 9.,» *ASM INTERNATIONAL*.
- [90] M. Alizadeh y S. Bordbar, «The influence of microstructure on the protective properties of the corrosion product layer generated on the welded API X70 steel in chloride solution,» *Corrosion Science*, p. 170–179, 2013.
- [91] S.Y. Shin, B. Hwang, S. Lee, N. Kim y S. Soo Ahn, «). Correlation of microstructure and charpy impact properties in API X70 and X80 line-pipe steels,» *Materials Science and Engineering*, p. 281–289, 2007.
- [92] ASTM, «ASTM E-112: Standard Test Methods for Determining Average Grain Size,» 2013.
- [93] O. Bouaziz, S. Allain y C. Scott, «Effect of grain and twin boundaries on the hardening mechanisms of twinning-induced plasticity steels,» *Scripta Materialia*, vol. 58, nº 6, pp. 484-487, 2008.
- [94] Z. Ping, «Microstructure and Mechanical Properties in Isothermal Tempering of High Co-Ni Secondary Hardening Ultrahigh Strength Steel,» *Proceedings of Sino-Swedish Structural Materials Symposium*, pp. 292-295, 2007.
- [95] J. Park y Y. K. Lee, «Nb(C,N) precipitation kinetics in the bainite region of a low-carbon Nb-microalloyed steel,» *Scripta Mater*, nº 57, pp. 109-112, 2007.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

- [96] P. Dae-Bum, H. Moo-Young y S. Jae-Hyeok, «Strengthening mechanism of hot rolled Ti and Nb microalloyed HSLA steels containing Mo and W with various coiling temperature,» *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 560, pp. 528-534, 2013.
- [97] C. García de Andrés, F.G. Caballero y C. Capdevi, «Application of dilatometric analysis to the study of solid–solid phase transformations in steels,» *Materials Characterization*, vol. 48, p. 101– 111, 2002.
- [98] T. A. Kop, J. Sietsma y S. Van Der Zwaag, «Dilatometric analysis of phase transformations in hypo-eutectoid steels,» *Journal of Materials Science*, vol. 36, p. 519–526, 2001.
- [99] O. Vázquez-Gómez, E. Loópez-Martínez, H. J. Vergara-Hernández y J. A. Barrera-Godínez, «Criteria for the dilatometric analysis to determine the transformation kinetics during continuous heating,» *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018.
- [100] T. Gloriant, G. Texier, F. Sun, I. Thibon, F. Prima y J. L. Soubeyroux, «Characterization of nanophase precipitation in a metastable β titanium-based alloy by electrical resistivity, dilatometry and neutron diffraction,» *Scripta Materialia*, vol. 58, nº 4, pp. 271-274, 2008.
- [101] Chang-Seok Oh, Heung Nam Han, Chang Gil Lee, Tae-Ho Lee y Sung-Joon Kim, «Dilatometric analysis on phase transformations of intercritical annealing of Fe–Mn–Si and Fe–Mn–Si–Cu low carbon TRIP steels,» *Metals and Materials International*, vol. 10, p. 399–406, 2004.
- [102] I. Samusawa y K. Shiotani, «Development of Carbon Steel for Pipe Resistant to Stress Corrosion Cracking in Fuel Grade Ethanol,» *NACE International, Corrosion*, nº 7173, 2016.
- [103] J. Ávila y J. Genesca, MÁS ALLÁ DE LA HERRUMBRE I, Mexico DF, 1987.
- [104] J.M. SUTCLIFFE, R.R. FESSLER, W.K. BOYD y R.N. PARKINS, *Corrosion*, vol. 28, p. 313, 1972.
- [105] I. Samusawa y K. Shiotani, «Influence and role of ethanol minor constituents of fuel grade ethanol on corrosion behavior of carbon steel,» *Corrosion Science*, vol. 90, p. 266–275, 2015.
- [106] K. Youngju, K. Jaeki, J. Yoojin, W. Namsub y K. Sangshik, «Through-thickness SCC susceptibility of 2024-T351 and 7050-T7451 extrudates in 3.5% NaCl solution,» *Metals and Materials International*, vol. 19, nº 1, p. 19–25, 2013.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

- [107] F. Zucchi, G. Trabanelli y V. Grassi, «Stress corrosion cracking of 13% Cr martensitic steels in sodium chloride solutions in the presence of thiosulphate,» *Materials and corrosion*, vol. 51, nº 4, pp. 207-212, 2000.
- [108] R. W. Staehle, «The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys,» *J. C. Scully, ed., pp. 223-88, NATO Scientific Affairs Division, Brussels, 1971.*
- [109] H. Leinonen, P. Pohjanne, T. Saukkonen y T. Schildt, «Effect of Selective Dissolution on Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Austenitic and Duplex Stainless Steels in Alkaline Solutions,» de *NACE, corrosion conference & expo, Texas, 2011.*
- [110] J. Sanchez, J. Fulla, C. Andrade y C. Alonso, «Stress corrosion cracking mechanism of prestressing steels in bicarbonate solutions,» *Corrosion Science*, vol. 49, nº 11, pp. 4069-4080, 2007.
- [111] M. Victoria Biezma, «The role of hydrogen in microbiologically influenced corrosion and stress corrosion cracking,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, nº 5, pp. 515-520, 2001.
- [112] J. R. Galvele, «Recent developments in the surface-mobility stress-corrosion-cracking mechanism,» *Electrochimica Acta*, vol. 45, nº 21, pp. 3537-3541, 2000.
- [113] A. Barnes, N. Senior y R. C. Newman, «Revisiting the film-induced cleavage model of SCC,» *Environment-Induced Cracking of Materials*, vol. 1, pp. 47-57, 2008.
- [114] B. Dutta, E. Valdes y C.M. Sellars, «Mechanism and kinetics of strain induced precipitation of Nb (C, N) in austenite,» *Acta Mater.*, p. 653–662, 1992.
- [115] C. Y. Chen, H. W. Yen y F. H. Kao, «Precipitation hardening of high-strength low-alloy steels by nanometer-sized carbides,» *Materials Science and Engineering: A*, pp. 162-166, 2009.
- [116] Y. Chen, D.T. Zhang, Y.C. Liu, H.J. Li y D. Xu, «Effect of dissolution and precipitation of Nb on the formation of acicular ferrite/bainite ferrite in low-carbon HSLA steels,» *Mater. Charact.*, p. 232–239, 2013.
- [117] M. Katsumata, M. Machida y H. Kaji, «Recrystallization of Austenite in High-Temperature Hot-Rolling of Niobium Bearing Steels,» *In Proceedings of the International Conference on the Thermomechanical Austenite*, p. 17–19, 1981.
- [118] C. Garcia, F.G. Caballero y C. Capde, «Application of dilatometric analysis to the study of solid–solid phase transformations in steels,» *Materials Characterization*, vol. 48, p. 101–111, 2002.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

- [119] M. Nili Ahmadabadi y M.H. Parsa, «Austenitisation kinetics of unalloyed and alloyed ductile iron,» *Materials Science and Technology*, pp. 162-7, 2001.
- [120] P. Abdollahi, A. Amirsadeghi, S. Kheirandish y S. Mirdamadi, «Formation kinetics of austenite in pearlitic ductile iron,» *Int J Miner Metall Mater*, pp. 506-10, 2012.
- [121] C. Garcia de Andrés, F.G. Caballero, C. Capdevila y H.K.D.H. Bhadeshia, «Modelling of kinetics and dilatometric behavior of non-isothermal pearlite-to-austenite transformation in an eutectoid steel,» *Scripta Materialia*, pp. 791-6, 1998.
- [122] B.T. Lu, Z.K. Chen, J.L. Luo, B.M. Patchett y Z.H. Xu, «Pitting and stress corrosion cracking behavior in welded austenitic stainless steel,» *Electrochimica Acta*, vol. 50, p. 1391–1403, 2005.
- [123] N. Sridhar, K. Price, J. Buckingham y J. Dante, «Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Ethanol,» *Corrosion*, vol. 62, nº 8, pp. 687-702, 2006.



Stress corrosion cracking of microalloyed pipeline steel in biofuels E-10 and E-85

A. Del-Pozo ^a, A. Torres-Islas ^b, J. C. Villalobos ^c, A. Sedano^a, H. Martínez ^d, B. Campillo^{d,e} and S. Serna ^a

^aCIICAp, UAEM, Morelos, Mexico; ^bFCQel, UAEM, Morelos, Mexico; ^cTecnológico Nacional de México/I.T. Morelia, Morelia, México; ^dInstituto de Ciencias Físicas-UNAM, Cuernavaca, Mexico; ^eFacultad de Química-UNAM, Mexico City, Mexico

ABSTRACT

This paper evaluates the stress corrosion cracking (SCC) effect in gasohol E-10 and E-85 of X-70 experimental Ni-microalloyed steel, with different aging treatments (4–12 h at 600°C). The tension tests show that for all treatment periods, the samples tensile strength and elongation increase, with the largest increment exhibited by the samples undergoing 4 and 6 h of aging treatment. Microstructural analysis showed that the microstructure remains unchanged, the increase in tensile strength in the steel is directly related to the precipitation kinetics. The slow strain rate test (SSRT) shows that the steel under all conditions presents no susceptibility to SCC, thus reducing the area ranging from 83% to 90%, with predominantly ductile fractures. The results of the polarisation tests showed no signs of pitting corrosion, as well as a low corrosion rate for both media under study.

ARTICLE HISTORY

Received 30 May 2018
Accepted 6 September 2018

KEYWORDS

Precipitation age hardening;
stress corrosion cracking;
slow strain rate test;
microalloyed steel

Introduction

Recently, the use of fuel grade ethanol (FGE) mixed with gasoline as an oxygenating agent has increased, leading to the need to transport it more efficiently by using high-strength microalloyed steels [1,2,3]. Some of the reasons for this increase in demand are the implementation of the Kyoto protocol and the replacement of ethanol with methyl-tert-butyl ether as an octane booster in the U.S.A. [4]. Moreover, globally, about 90% of the energy consumed comes from nonrenewable sources, which are rapidly depleting with increasing decline rate. Currently, ethanol is transported mainly by tanker trucks and railways. Meanwhile, the implementation of transportation projects that employ high-strength low-alloy steels (HSLA) has increased, resulting in reduced costs and lower carbon dioxide emissions. The U.S.A. and Brazil are the largest producers of ethanol worldwide, which have corn and sugarcane, respectively, as their main sources of production. The use of ethanol fuel has raised several controversies regarding the existence of stress corrosion cracking (SCC) in such steels. Some researchers have claimed that the use of ethanol induces the development of SCC [2,5,6], while others have reported the absence of this phenomenon in microalloyed steels [4,6,7]. Research conducted in the U.S.A. reported the presence of SCC in carbon steels in contact with corn FGE, which resulted in extensive research conducted in this regard, where most agreed that the main cause of SCC is the interaction between the steel microstructure, oxygen ions and the chloride and other ions present in ethanol [5, 6]. On the other hand, Brazil has been transporting and storing cane ethanol since the 1970s without reports of SCC [4, 6]. However, less-studied ethanol mixtures such as ethanol-gasoline fuels (known as gasohol E-10 and E-85) in contact with transport containers and pipelines formed of carbon and microalloyed steels (such as grade API X-70) have shown susceptibility to SCC [5,6,7].

The effect of microalloying elements – such as niobium and titanium, which are strong carbonitride formers during thermomechanical controlled processing due to the

refinement of primary austenitic grains by recrystallisation and controlled cooling – are effective in improving the performance of the hardening phases, where they must be coherent and coplanar with the matrix to obtain good microstructural stability [8,9]. The mechanical properties of precipitation-hardened materials are generally controlled by the spatial distribution, size, and morphology of the precipitates, which can be controlled and induced by appropriate heat treatments [10].

The effect on the abovementioned mechanical properties in relation to their microstructure, thermomechanical manufacturing processes, and chemical composition can be improved by heat treatments, due to microalloying elements that have not reacted entirely being present in the supersaturated solid solution state in the matrix of microalloyed steels [11,12,13]. Certain elements such as copper, molybdenum, and chromium may show some precipitation and contribute to the hardening process. The increase in strength is a result of precipitation and has a time limit, after which the precipitated elements tend to increase in size and agglomerate, producing a relative decrease in the mechanical properties [14].

The controversy about the behaviour of microalloyed steels in the presence of ethanol and its mixtures with gasoline has been under constant debate. Thus, this study aims to determine if the use of two mixtures of gasohol with different ethanol contents, such as E-10 and E-85, which are currently experiencing increased interest, can promote the occurrence of SCC in X-70 experimental nickel-microalloyed pipeline steel. Furthermore, if aging treatments are applied, it is important to know the conditions under which an improvement in mechanical strength is obtained without propitiating an increase in SCC susceptibility for the microalloyed steel in contact with gasohol E-10 and E85.

Materials and methods

The microalloyed steel specimens used in this research were X-70 experimental nickel-microalloyed pipeline steel with



6

c0006 **A general overview of hydrogen embrittlement**

[AU2]

[AU1]

Adrián Del-Pozo¹, Julio C. Villalobos², Sergio Serna¹

¹Ciccap, Universidad Autónoma del Estado de Morelos; ²Tecnológico Nacional de México/I.T., Morelia, Mexico

s0010 **Importance of hydrogen embrittlement**

p0010 There is growing anxiety about the accumulation of greenhouse gases in the atmosphere, which leads to global warming, mainly driven by the combustion of oil, carbon (coal), and natural gas. Technologically advanced countries, coupled with the emerging markets of China and India, are exceptional users of oil. These large consumer countries continue to support their economies by using fossil fuels and their derivatives, because their standards of living correspond to the consumption of energy in the modern world. The carbon released in the air, in the form of CO₂, had been sealed for millions of years within the earth's crust, and due to its high exploitation, significant indicators of climatic change caused by humans have appeared.

p0015 Hydrogen is the most abundant element in the universe, and because of this it is considered to be a good fuel as well as an excellent energy store. However, the technical problems that need to be overcome for its implementation are transport and storage, due to its effects on metallic materials, such as hydrogen embrittlement (HE), which plays an extremely important role and can lead to catastrophic failures in storage and transportation. To achieve a hydrogen economy (Fig. 6.1), which promises clean and sustainable energy, it is necessary to have suitable and reliable materials, which will play a crucial role in the production, distribution, storage, and use of hydrogen.

p0020 HE (Fig. 6.2) is a complex phenomenon that has several forms. HE is caused by the presence of very low amounts of hydrogen trapped in defects in the materials and causes catastrophic failure due to the generation of residual stress with the application of relatively small loads. The principal



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Review

Microalloyed Steels through History until 2018: Review of Chemical Composition, Processing and Hydrogen Service

Julio C. Villalobos ¹, Adrian Del-Pozo ², Bernardo Campillo ^{3,4}, Jan Mayen ⁵  and Sergio Serna ^{2,*} 

¹ Instituto Tecnológico de Morelia, Avenida Tecnológico No. 1500, Col. Lomas de Santiaguito, Morelia 58120, México; julio.villalobos@uaem.mx

² CIICAP, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca 62609, Mexico; adrian.delpozo@alumnos.uaem.mx

³ Instituto de Ciencias Físicas-UNAM, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca 62609, Mexico; bci@fis.unam.mx

⁴ Facultad de Química-UNAM, Circuito de la Investigación Científica S/N, Mexico City 04510, Mexico

⁵ CONACYT, CIATEQ, Unidad San Luis Potosí, Eje 126 No. 225, Zona Industrial, San Luis Potosí 78395, Mexico; jan.mayen@ciateq.mx

* Correspondence: aserna@uaem.mx; Tel.: +52-777-329-7084

Received: 22 March 2018; Accepted: 25 April 2018; Published: 14 May 2018



Abstract: Microalloyed steels have evolved in terms of their chemical composition, processing, and metallurgical characteristics since the beginning of the 20th century in the function of fabrication costs and mechanical properties required to obtain high-performance materials needed to accommodate for the growing demands of gas and hydrocarbons transport. As a result of this, microalloyed steels present a good combination of high strength and ductility obtained through the addition of microalloying elements, thermomechanical processing, and controlled cooling, processes capable of producing complex microstructures that improve the mechanical properties of steels. These controlled microstructures can be severely affected and result in catastrophic failures, due to the atomic hydrogen diffusion that occurs during the corrosion process of pipeline steel. Recently, a martensite–bainite microstructure with acicular ferrite has been chosen as a viable candidate to be used in environments with the presence of hydrogen. The aim of this review is to summarize the main changes of chemical composition, processing techniques, and the evolution of the mechanical properties throughout recent history on the use of microalloying in high strength low alloy steels, as well as the effects of hydrogen in newly created pipelines, examining the causes behind the mechanisms of hydrogen embrittlement in these steels.

Keywords: microalloyed steels; mechanical properties; processing; microstructural and chemical composition; hydrogen embrittlement

1. Introduction

Steel has represented a great advance in the history of the humanity, due to its multiple uses and excellent properties. Throughout history, great discoveries have been made through the knowledge of the phenomena that dominate the behavior of alloys, such as chemical composition, microstructure and thermomechanical processes. Many researchers have contributed to this knowledge and laid the foundations responsible for the continuous developments in the field of metallurgy.

In the last 50 years, the strength of steels has increased progressively thanks to advances in metallurgy and manufacturing techniques in response to the market demand for lighter and



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



The Organizing Committee
Acknowledges the Participation of

Adrian del Pozo Mares

in the XXVII International Materials Research Congress

Claudia Gutiérrez-Wing
President (2017-2018)





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

SENER
SECRETARÍA DE ENERGÍA



CONACYT
CONSEJO NACIONAL DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍA



INSTITUTO NACIONAL
DE ELECTRICIDAD Y
ENERGÍAS LIMPIAS



Tecnológico
de Monterrey

ITIAM

El Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias

otorga la presente

CONSTANCIA

a:

Adrián Del Pozo Mares

por su participación en el evento

TRANSPORTE ELÉCTRICO

Innovación tecnológica, oportunidades de inversión
y desarrollo para la industria en México

realizado el 23 y 24 de noviembre de 2017, en las instalaciones del INEEL campus Cuernavaca, Morelos,
México.



Dr. Ulises Cano Castillo
General Chair



Instituto de
Investigación en
Ciencias
Básicas y
Aplicadas



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Instituto de
Investigación en
Ciencias
Básicas y
Aplicadas

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Defensa de Tesis de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas

"1919-2019: en memoria del General Emiliano Zapata Salazar"

Cuernavaca, Morelos, a 25 de octubre de 2019.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada "Evaluación del efecto térmico en un acero microaleado sometido a agrietamiento por corrosión bajo tensión." que presenta el alumno **ADRIAN DEL POZO MARES**, para obtener el título de **DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	Aprobado	
DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJÓN	Aprobado	
DR. ARTURO MOLINA OCAMPO	Aprobado	
DR. RENÉ GUARDIÁN TAPIA	Aprobado	
DR. JESÚS MARIO COLÍN DE LA CRUZ (FCQel-UAEM)	Aprobado	
DR. ÁLVARO TORRES ISLAS (FCQel-UAEM)	Aprobado	
DR. SERGIO ALONSO SERNA BARQUERA	Aprobado	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.

Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México, 62209
Tel. (777) 329 70 00, ext. 6208 / raquel.sotelo@uaem.mx

Una universidad de excelencia

